

Messung und Interpretation
von Auger XVV-Übergängen des Siliziums
und der Verbindungen Siliziumoxid,
Siliziumnitrid und Siliziumkarbid

von
Werner Schnellhammer
aus Fürth

1979 111

**Messung und Interpretation
von Auger XVV-Übergängen des Siliziums
und der Verbindungen Siliziumoxid,
Siliziumnitrid und Siliziumkarbid**

**Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg**

**zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Werner Schnellhammer
aus Fürth**



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fach-
bereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 2. 1979

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Prof. Dr. K. Müller

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H. Wilsch

INHALT

	Seite
Einleitung	1
1. Einige wichtige Meßmethoden	3
1.1 Augereffekt	3
1.2 Röntgenemission	4
1.3 Photoelektronenspektroskopie	4
2. Meßapparatur	6
3. Bearbeitung der Augerspektren mit dem Computer	8
4. Vergleich von $N(E)$ mit der Zustandsdichte $D(E)$	12
5. Silizium	14
5.1 Messungen und Entfaltung des Si-Augerspektrums	14
5.2 Vergleich mit berechneten Zustandsdichten	17
5.3 Vergleich mit gemessenen Zustandsdichten	21
5.4 Berechnetes Augersignal $L_{23}VV$ des Siliziums	24
6. Siliziumoxid	26
6.1 Messungen	26
6.2 Deutung der SiO_2 Augerpeaks	28
7. Siliziumkarbid und Siliziumnitrid	34
7.1 Messungen und Ergebnisse von Siliziumkarbid	34
7.2 Messungen und Ergebnisse von Siliziumnitrid	38
8. Gegenüberstellung der Augersignale von SiO_2 , Si_3N_4 und SiC und Diskussion des Physikalischen Hintergrundes	41
Zusammenfassung	48
Literaturverzeichnis	49



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546213_0082

EINLEITUNG

In den letzten 10 Jahren hat sich die Augerelektronenspektroskopie zu einer bewährten Methode für den Nachweis von Elementen an Oberflächen von Festkörpern entwickelt. Alle Atome, mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium, senden nach einem Anregungsvorgang bei bestimmten, charakteristischen Energien Augerelektronen aus, welche zur Identifizierung der Elemente herangezogen werden können. Die möglichen Augerübergänge der einzelnen Elemente sind katalogisiert [1, 2] und werden sogar zu einer halb-quantitativen Analyse ausgenutzt [2]. Sind die Atome jedoch in Verbindungen eingebaut, so treten unter Umständen typische Veränderungen in den Spektren gegenüber denjenigen der reinen Elemente auf: Man beobachtet Unterschiede in der Peakform, in der Lage der Peaks [3] und findet manchmal zusätzliche Peaks, die keinem Augerübergang eines reinen Elementes zugeordnet werden können [4, 5]. Dies eröffnet die Möglichkeit, bei geeigneter Interpretation der Meßdaten, Aufschluß über die Bindungsverhältnisse an Festkörperoberflächen zu gewinnen. Ist bei einem Augerübergang das Valenzband V beteiligt, etwa bei einem Übergang des Typs XVV, so wird die Form des entsprechenden Augersignals Informationen über die Zustandsdichte im Festkörper enthalten. Nach Lander [6] müßte bei konstant gehaltenem Matrixelement die Signalform durch die Selbstfaltung der Valenzbandzustandsdichte gegeben sein. Messungen von XVV-Übergängen an Li [28], Be [29] und Al [30] zeigen jedoch, daß die selbstgefalteten Zustandsdichten im allgemeinen nicht mit den Augerpeaks übereinstimmen. Diese Abweichungen lassen sich entweder durch den Einfluß von Oberflächenzuständen erklären oder durch Annahme eines nicht konstanten Augermatrixelementes. Weitere Veränderungen der Peakform können durch Plasmonverluste und Kopplung der beiden Löcher im Endzustand des Atoms, welches das Augerelektron ausgesandt hat, zustande kommen. Die genaue Entscheidung, welche Mechanismen für die Peakform des XVV-Übergangs zuständig sind, erfordert für jede Substanz eine detaillierte Analyse.

In dieser Arbeit soll nun die Rolle des Valenzbandes für die Form der XVV-Übergänge in Silizium und einigen seiner Verbindungen untersucht werden. Wegen der Bedeutung des Siliziums für die Halbleitertechnologie wurde in der Literatur die Zustandsdichte dieses Festkörpers besonders gründlich behandelt. Es liegen von Kane [7] und Pandey [8] Berechnungen der Volumenzustandsdichte vor. Phillips [31] und Orthenburger [26] gelang es, Oberflächenzustandsdichten von Silizium anzugeben. Außerdem sind Meßdaten der Zustandsdichte aus den unterschiedlichsten Spektroskopiemethoden vorhanden: Durch Vergleich mit Rechnungen und XES Messungen soll im folgenden versucht werden, die Form des L_{23} VV-Signals im Silizium zu erklären.

Baut man das Silizium in Verbindungen ein mit Elementen der gleichen Periode wie SiO_2 , Si_3N_4 , SiC , dann werden die veränderten Bindungsverhältnisse auf die Zustandsdichte im Valenzband Einfluß nehmen. Man erwartet deshalb bei den ins Auge gefaßten L_{23} VV- und KVV-Übergängen charakteristische Peakformen, die sich in systematischer Weise in der Reihe von SiO_2 nach SiC verändern.

1. EINIGE WICHTIGE MESSMETHODEN

Nach der Anregung eines Atoms, etwa durch Beschuß von Röntgenstrahlen oder Elektronen, wird das in einer tiefer gelegenen Schale X entstandene Loch mit einem Elektron aus einer höher gelegenen Schale Y aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie $X - Y$ kann strahlungslos mit Hilfe eines Augerelektrons oder in Form elektromagnetischer Strahlung abgegeben werden. Die Energien X, Y, Z sollen dabei alle auf das Fermi-niveau bezogen sein.

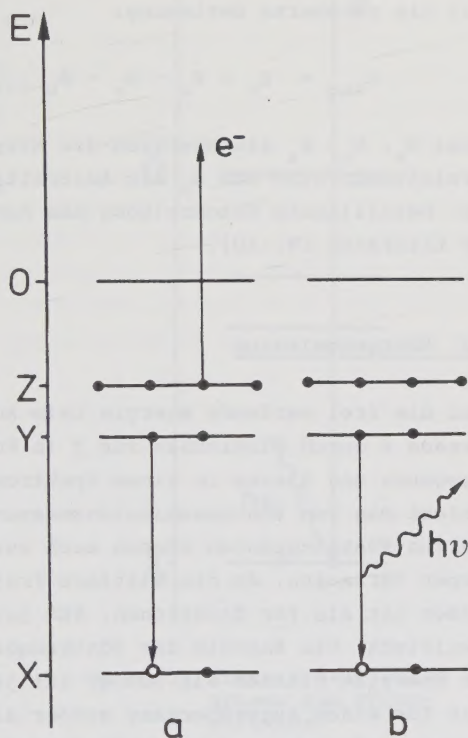


Abb. 1: Einteilchenniveauschema

a) Augereffekt

b) Röntgenemission

1.1 Augereffekt

Beim Augereffekt wird die Energie $X - Y$ einem Hüllenelektron aus Z übertragen, welches das Atom als Augerelektron verläßt (Abb. 1a). Zurück bleibt ein zweifach geladenes Ion mit Löchern in der Y -und Z -Schale. Das Augerelektron verläßt den Festkörper ohne Energieverlust mit hinreichender Chance nur dann, wenn der Ort des emittierenden Atoms von der Oberfläche nicht weiter entfernt liegt als die mittlere freie Weglänge λ des Auger-

elektrons. Dies erklärt die Oberflächenempfindlichkeit des Augereffektes, da λ im betrachteten Energiebereich in der Größenordnung 0,40 - 0,1 nm liegt [10]. Für die Energie des Augerelektrons gilt die genäherte Beziehung:

$$E_{\text{Aug}} = E_z - E_x - E_y - \Phi_D \quad (1)$$

wobei E_x , E_y , E_z die Energien der Niveaus X,Y,Z bezüglich des Fermi-niveaus sind und Φ_D die Austrittsarbeit *) des Detektors ist. Detaillierte Beschreibung des Augereffektes findet man in der Literatur [9, 10].

1.2 Röntgenemission

Wird die frei werdende Energie beim Auffüllen eines Loches im Niveaus Z durch Elektronen aus Y in Form eines Röntgenquants abgegeben und dieses in einem Spektrometer nachgewiesen, so spricht man von Röntgenemissionsmessung XES (Abb. 1b). Die emittierten Röntgenquanten können auch aus großer Tiefe den Festkörper verlassen, da die mittlere freie Weglänge für sie viel größer ist als für Elektronen. XES ist daher nicht oberflächen-spezifisch. Die Energie der Röntgenquanten beträgt $h\nu = E_z - E_y$. Für Energien kleiner als 500 eV ist jedoch die Wahrscheinlichkeit für einen Augerübergang größer als für Röntgenemission. Weitere Informationen über XES erhält man aus den angegebenen Literaturhinweisen [11, 12].

1.3 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird der Festkörper mit Röntgenlicht (XPS) oder UV-Licht (UPS) bestrahlt und das vom Quant $h\nu$ aus der Schale Z herausgeschlagene Elektron (Photoelektron) in einem Spektrometer nachgewiesen (Abb. 2). Wie beim

*) Φ_D soll im folgenden bei E_{Aug} ohne weitere Erwähnung berücksichtigt werden.

Augereffekt handelt es sich hier ebenfalls um eine oberflächenspezifische Meßmethode. Die Energie des Photoelektrons ist durch $E_{\text{Phot}} = h\nu - X - \Phi_D$ gegeben. Damit kann die Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung von Einteilchenniveaus herangezogen werden [10].

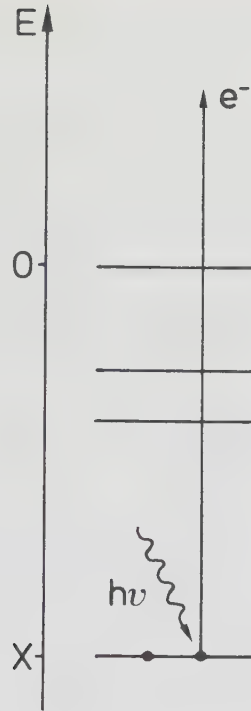


Abb. 2: Einteilchenniveauschema des Photoeffektes

2. MESSAPPARATUR

Die Messungen wurden mit einer UHV Apparatur der Firma VG durchgeführt (Druck $p \approx 10^{-8}$ Pa). Eine schematische Darstellung der Apparatur findet man in Abb. 3. Die Anregung der Probensubstanz (P) geschieht durch Einstrahlung von Primärelektronen der Energie 2,5 keV aus einer Elektronenkanone (K). Anstelle der Elektronenkanone kann für XPS Messungen eine Röntgenquelle (R) eingesetzt werden. Die von der Probe reemittierten Elektronen werden mit einem 150° Kugelanalysator (VG ESCA 3) nach ihrer Energie sortiert. Dies kann durch Variation der Spannung V an den Halbkugeln des Spektrometers geschehen.

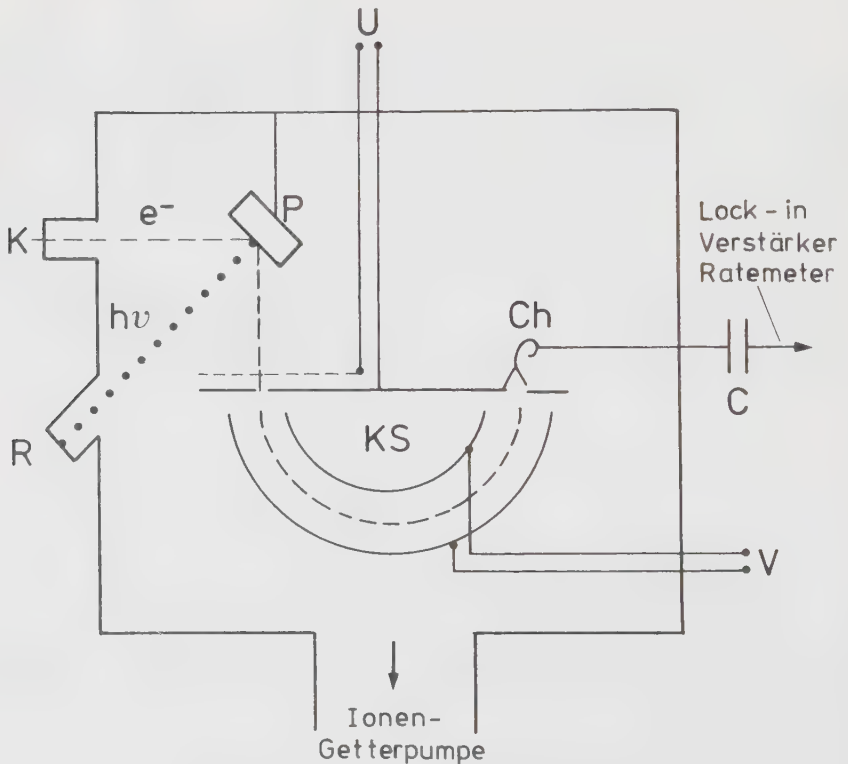


Abb. 3: AES/XPS Apparatur

Für die Energieverbreiterung ΔE des Spektrometers gilt dann $\Delta E \sim E$. Höherenergetische Elektronensignale werden daher nur noch schlecht aufgelöst. Zu deren Nachweis wird hier eine veränderte Betriebsart des Spektrometers eingesetzt, bei der die Energieselektion durch ein variables Vorverzögerungspotential U geschieht, wobei V und damit ΔE über alle Energien konstant ist. Im niederenergetischen Bereich erkaufte man sich diesen Vorteil durch eine komplizierte Form des Untergrundes, auf welchem die diskreten Elektronensignale sitzen. (Dies kommt durch Elektronen zustande, die an den Kugelkalotten des Spektrometers gestreut werden). Aus diesem Grunde wurde für den Nachweis von Augerelektronen < 200 eV die Betriebsart mit variablem V bevorzugt.

Am Ausgang des Kugelspektrometers gelangen die Elektronen auf einen Channeltronverstärker (Ch) von dem aus das Elektronensignal über den Auskoppelkondensator C auf einen Lock-in Verstärker (PAR 124A, Wobbelamplitude $0,1 V_{pp}$) bzw. bei Röntgenanregung auf ein Ratemeter gegeben wird. Der Lock-in Verstärker gestattet die Messung der Ableitung des Signals S am Ausgang des Channeltronverstärkers, während mit dem Ratemeter S direkt aufgenommen werden kann. Die Größe des Signals S wiederum hängt von der Anzahl $I(E)$ der Elektronen ab, welche von der Probe mit der Energie E in der Zeiteinheit emittiert werden: Betreibt man das Spektrometer mit variabler Kalottenspannung V , so gilt $S = E \cdot I(E)$, verwendet man ein energieabhängiges Vorverzögerungsfeld U , so ist $S = I(E)/E$ [14]. Da bei den folgenden Augermessungen die Rolle des Valenzbandes für die Peakform von Übergängen des Typs XVV untersucht werden soll, muß das Signal $\frac{d}{dE} (E \cdot I(E))$ mit Hilfe eines Computers weiter ausgewertet werden.

3. BEARBEITUNG DER AUGERSPEKTREN MIT DEM COMPUTER

Das Meßsignal $\frac{d}{dE} (E \cdot I(E))$, welches am Ausgang des Lock-in Verstärkers anliegt, wird von einem on-line Rechner (Nicolet Instruments 1080) gespeichert. Um $I(E)$ zu bekommen, integriert man das Spektrum und dividiert durch E *) (Abb. 4). Die eigentlichen Augerpeaks sitzen auf einem abschnittsweise monotonen Untergrund. Dieser kommt durch Elektronen zustande, die beim Austritt aus dem Festkörper Mehrfachverluste erlitten haben oder durch Sekundärelektronen, die bei Ionisationsprozessen entstanden sind. Man muß nun versuchen, diesen Untergrund zu

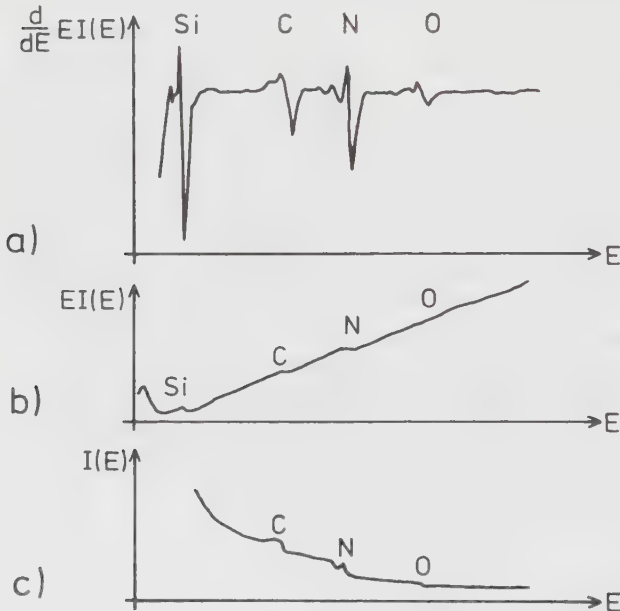


Abb. 4: a) $\frac{d}{dE} (E \cdot I(E))$
 b) $E \cdot I(E)$
 c) $I(E)$

*) Bei Augerpeaks > 200 eV, wo die Betriebsart mit Vorverzögerung U bevorzugt wurde, ist das Meßsignal $\frac{d}{dE} I(E)/E$, d.h. Multiplikation mit E ist nötig, um $I(E)$ zu bekommen.

eliminieren. Dazu werden in der Literatur verschiedene Methoden angegeben [14], die jedoch alle bis zu einem gewissen Grade problematisch sind, da eine exakte funktionelle Abhängigkeit des Untergrundes von der Energie nicht bekannt ist. In unserem Falle wurden monotone Polynomfunktionen abgezogen, die am Rande des Peaks (A, B) stetig und differenzierbar mit dem gemessenen "wahren" Untergrund übereinstimmen (Abb. 5a). Einzelheiten des Verfahrens werden in [14] beschrieben. Ein Augerpeak nach dem Untergrundabzug ist in Abb. 5b skizziert.

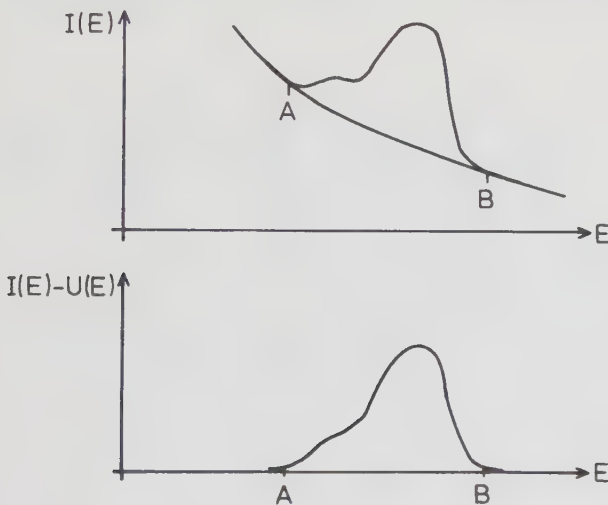


Abb. 5: a) Augersignal auf Elektronenuntergrund
b) Augersignal nach Untergrundabzug

Die Form des Augerpeaks wird noch von zwei Faktoren verfälscht: Durch das endliche Auflösungsvermögen des Spektrometers bedingt, tritt eine Verbreiterung des Signals auf und ein Teil der Augerelektronen erleidet diskrete Verluste durch Plasmonanregung oder durch Anregung gebundener Elektronen. Mit einem meßtechnischen und rechnerischen Trick versucht man die störenden Einflüsse zu verringern. Man beschießt in einem zusätzlichen Experiment den Festkörper mit Elektronen, welche die gleiche Energie besitzen wie der betrachtete Augerübergang und mißt das dazugehörige

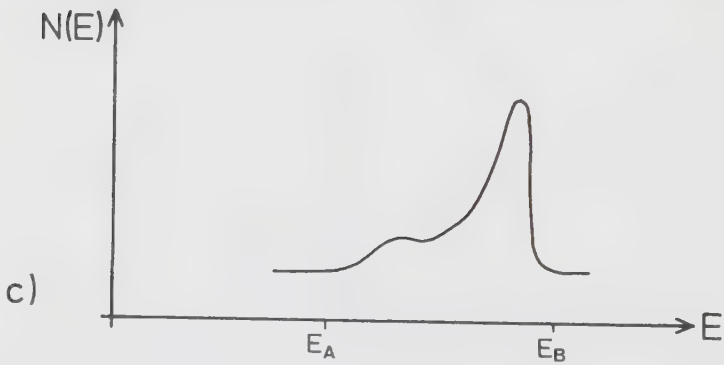
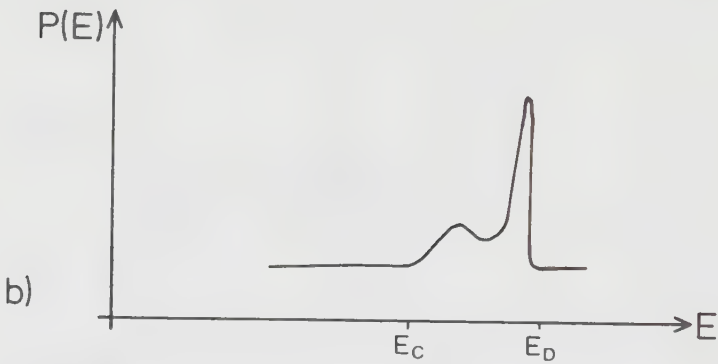
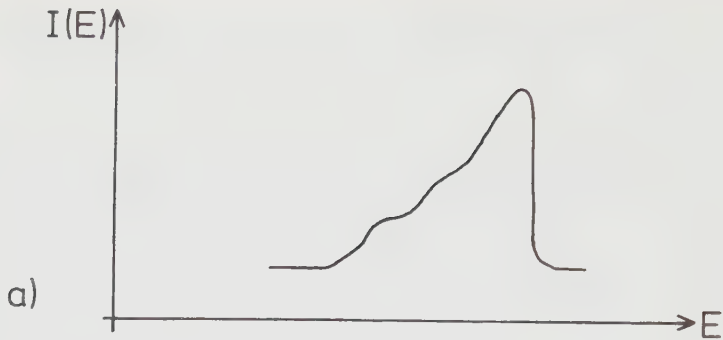


Abb. 6: a) Augerpeak nach Untergrundabzug $I(E)$
b) Primärpeak $P(E)$
c) Entfalteter Augerpeak $N(E)$

Spektrum $\frac{d}{dE} (E \cdot P(E))$. Unter der Annahme, daß die elastisch gestreuten Elektronen denselben Verlustmechanismen unterliegen wie die Augerelektronen, wird sich die Peakform aus Abb. 5b durch folgendes Faltungsintegral darstellen lassen:

$$I(E) = \int N(E') P(E - E') dE'$$

wobei $N(E)$ die "wahre" Augerpeakform (ohne Verluste und Spektrometerverbreiterung) ist. Die Integration läuft von $-\infty$ bis $+\infty$. Da die Peaks im $N(E)$ - und $P(E)$ -Spektrum endliche Breiten besitzen, genügt es, die Integrationsgrenzen zu beschränken auf:

$$E - E_D + E_C \text{ bis } E + E_D - E_C.$$

Will man $N(E)$ bekommen, so muß man die Kurve $I(E)$ mit $P(E)$ entfalten, wie dies auch in Abb. 6 angedeutet ist.

4. VERGLEICH VON $N(E)$ MIT DER ZUSTANDSDICHTE $D(E)$

Bei einem Augerübergang des Typs XVV, an welchem das Valenzband V beteiligt ist, ergibt sich für $N(E)$ (Teilchenzahl pro Zeiteinheit) nach der "goldenen Regel" [6]:

$$N(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \int |H_{if}|^2 D(E-\Delta) D(E+\Delta) d\Delta \quad (2)$$

Dabei ist $D(E)$ die Zustandsdichte im Valenzband. Mit H_{if} wurde das Übergangsmatrixelement für den Augerübergang benannt:

$$H_{if} = \int \Psi_E^*(r_2) \Psi_{Ei}^*(r_1) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \Psi_{\omega-\Delta}(r_2) \Psi_{\omega+\Delta}(r_1) dr_1^3 dr_2^3 \quad (3)$$

Mit ω wurde $(E+E_i)/2$ bezeichnet. E_i ist die Bindungsenergie des Loches im Anfangszustand (Abb. 7). $\Psi_{\omega+\Delta}$ und $\Psi_{\omega-\Delta}$ bzw. Ψ_{Ei} und Ψ_E sind die Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen. Für einen Übergang XVV gehört Ψ_{Ei} zu einer festen Energie, $\Psi_{\omega+\Delta}$ und $\Psi_{\omega-\Delta}$ werden Zustände im Valenzband zugeordnet *). H_{if} ist im allgemeinen nicht bekannt, da es die Kenntnis der Ψ -Funktion voraussetzt. Die einfachste Möglichkeit besteht in der Annahme, daß H_{if} konstant über der Breite des Valenzbandes ist. Dann vereinfacht sich die Gleichung (2) in den Ausdruck:

$$N(E) \sim \int D(E+\Delta) D(E-\Delta) d\Delta$$

In Abb. 7 wurden die Verhältnisse beim XVV-Übergang nochmals veranschaulicht. Beabsichtigt man gemessene oder berechnete Valenzbandzustandsdichten $D(E)$ mit $N(E)$ zu vergleichen, so kann man entweder aus $N(E)$ durch einen Selbstentfaltungsprozeß eine Zustandsdichte $D(E)$ gewinnen [32, 33] oder umgekehrt $D(E)$ selbst falten und $N(E)$ gegenüberstellen. Der zweite Weg wird in dieser Arbeit bevorzugt und am Beispiel von Silizium und Siliziumverbindungen durchgeführt. Doch zunächst sollen Augermessungen am Silizium vorgestellt werden.

*) Bei einer exakten Rechnung müßte das Austauschmatrixelement mit berücksichtigt werden. Dies wird jedoch genauer behandelt in [42].

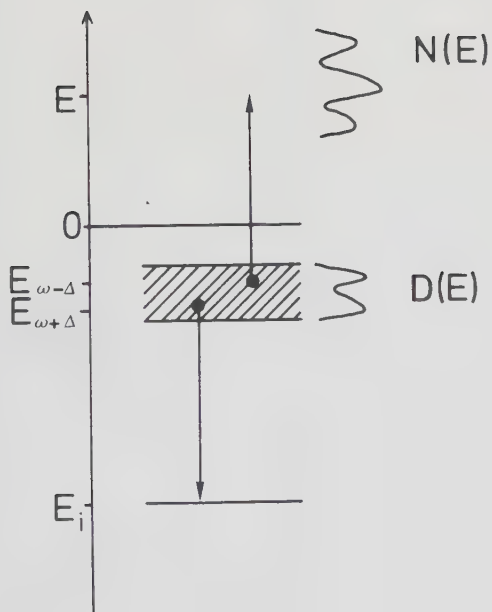


Abb. 7: Niveauschema für den XVV-Übergang

5. SILIZIUM

5.1 Messungen und Entfaltung des Si-Augerspektrums

Untersucht wurde die (111)-Fläche eines Silizium-Einkristalls. Bei einem Druck von 10^{-8} Pa und nach mehrmaligem Glühen auf 1400 K wurde eine Silizium-Oberfläche erhalten, die frei von Kohlenstoff und Sauerstoffverunreinigungen war *). Das Meßsignal S im Energiebereich 20 eV - 120 eV ist in Abb. 8a dargestellt. Abb. 8b zeigt das integrierte Spektrum nach dem Untergrundabzug $N(E) \cdot E$, Abb. 8c den elastischen Peak bei der Augersignalenergie und Abb. 8d die $N(E)$ -Verteilung nach der oben beschriebenen Entfaltungsprozedur. Zur Identifikation der Peaks in Abb. 8a soll nun kurz das Einteilchenniveauschema des freien Siliziumatoms in Abb. 9a betrachtet werden. Eingezeichnet sind hier schematisch die Augerübergänge $L_{23}M_{23}M_{23}$, $L_{23}M_{1}M_{23}$, $L_{23}M_{1}M_{1}$ bzw. $L_{1}L_{23}M_{1}$, $L_{1}L_{23}M_{23}$. Nach der Energieformel (1) entsprechen den ersten drei Übergängen im Silizium-Festkörper (Abb. 9b) der L_{23} VV Prozeß bei 90 eV, während die restlichen Übergänge einem Koster Kronig Übergang der Form $L_{1}L_{23}V$ bei 40 eV zuzuordnen sind. Der schwache Peak bei 107 eV in Abb. 8a kann mit einem L_{23}^{*} VV-Übergang erklärt werden, wobei L_{23}^{*} ein zweifach ionisiertes Niveau bedeutet [34]. Andere Autoren [35, 36] haben diesen Peak als Plasmonengewinn interpretiert. Er konnte zwar bei der durchgeführten Entfaltungsprozedur nicht zum Verschwinden gebracht werden, das bedeutet aber nur, daß im $P(E)$ Spektrum kein Plasmonengewinn vorhanden ist. Es ist aber durchaus möglich, daß unmittelbar im Verlauf des Augerprozesses Plasmonen vernichtet werden, da ein XVV-Übergang durch Wechselwirkung eines Loches in X mit dem Elektronengas zustande kommt [39]. Mit dem L_{23} VV-Übergang werden wir uns weiterhin beschäftigen.

*) Dies entspricht einer Oberfläche mit einer (7 x 7) Überstruktur im LEED-Bild. Entsprechende Untersuchungen mit Beugung langsamer Elektronen wurden im Institut parallel durchgeführt [40].

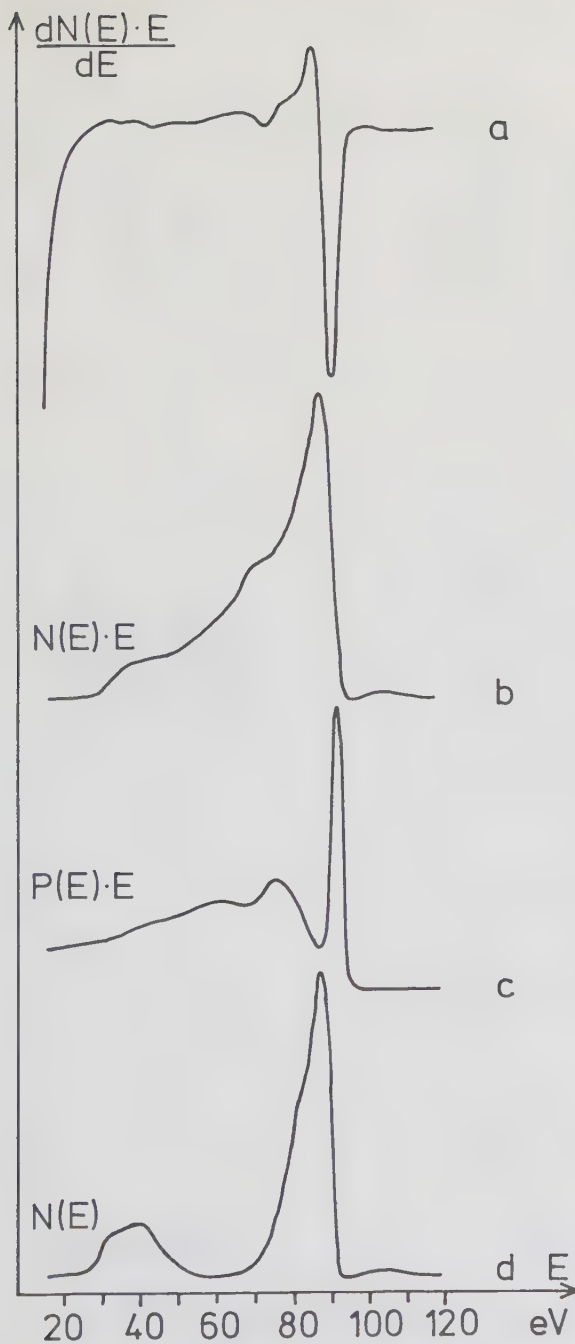


Abb. 8: siehe Text

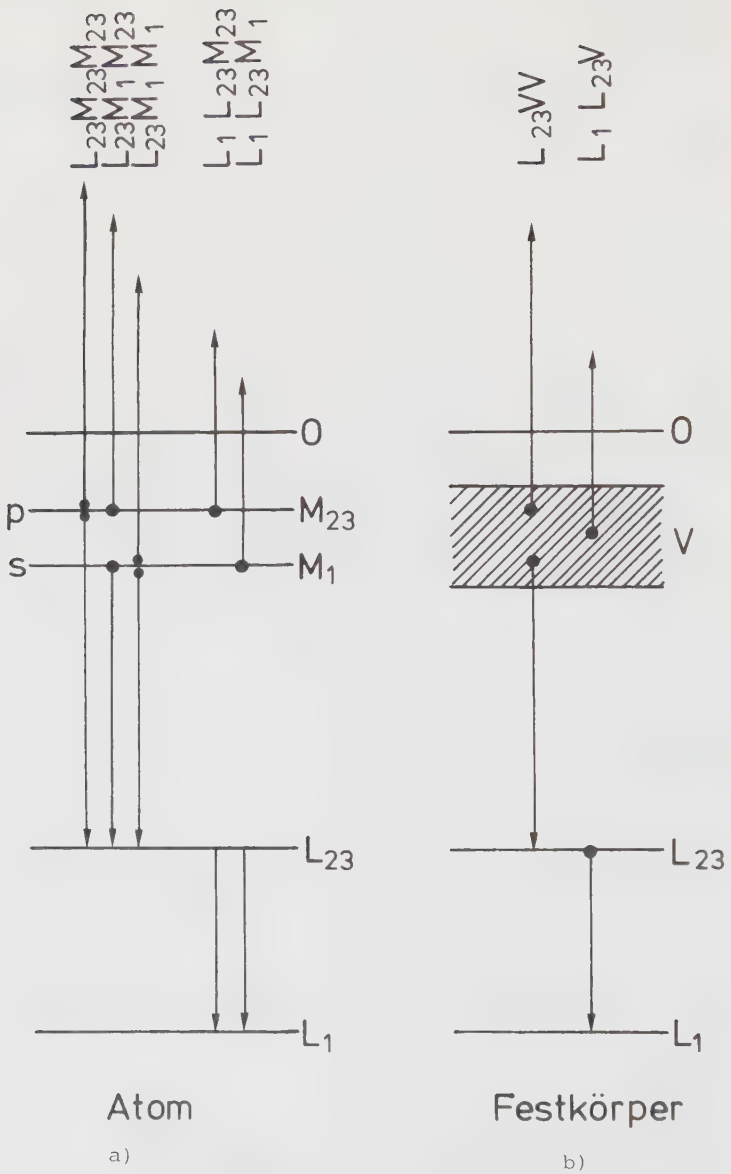
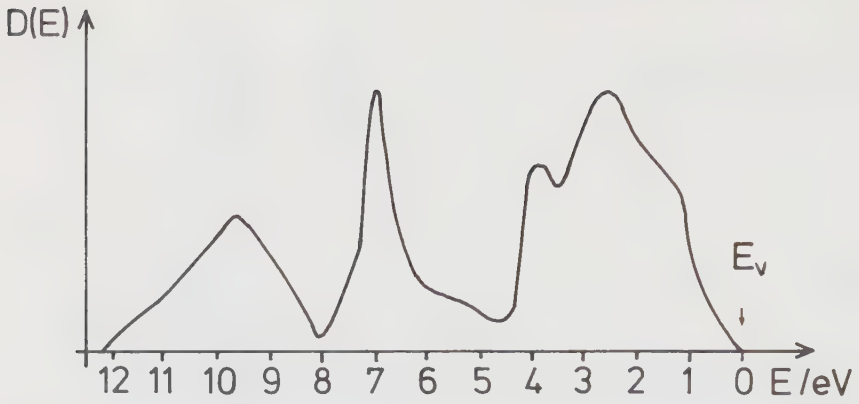


Abb. 9: a) Termschema des Si-Atoms
b) des Si-Festkörpers

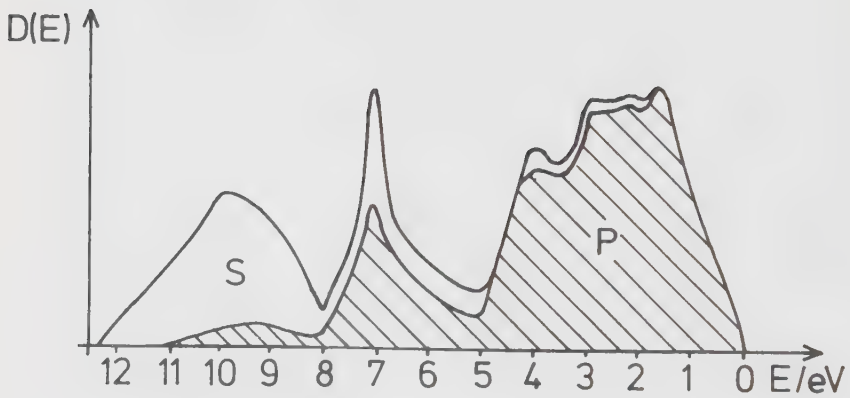
5.2 Vergleich mit berechneten Zustandsdichten

Die Zustandsdichte des Siliziums wurde von verschiedenen Autoren, unter Verwendung von in der Festkörperphysik üblichen Verfahren, berechnet. Eine häufig zitierte Arbeit stammt von Kane, welcher mit dem Heine-Abarenkow Verfahren Bandstrukturechnungen für Silizium durchführte [7]. Er betrachtete dazu das Elektronengas (4 Elektronen pro Atom) im Pseudopotential der Rumpffionen. Dieses Potential setzt sich in der Umgebung eines Ionenrumpfes aus einem konstanten Anteil im Zentrum und aus einem Coulombanteil ($Z = 4$) nach außen hin zusammen. Freie Parameter des Potentials wurden so angepaßt, daß Messungen des Bandgaps und der effektiven Masse richtig wiedergegeben werden. Die mit diesem Modell berechnete Zustandsdichte ist in Abb. 10a dargestellt. Mit Hilfe der "tight-binding" Näherung berechnete Pandey [8] die Zustandsdichte. Man geht hier von den Zuständen des atomaren Siliziums aus und gewinnt die Zustände des Silizium-Festkörpers durch Störungsrechnung. Die Festkörperwellenfunktionen sind dabei Linearkombinationen von Atomwellenfunktionen. Die physikalische Information, die letztlich in diese Rechnungen hineingesteckt wurde, unterscheidet sich wenig von der des oben erwähnten Verfahrens. Die tight-binding-Näherung gestattet jedoch s- und p-artige Anteile der Valenzbandzustandsdichte $D_s(E)$ bzw. $D_p(E)$ des Siliziums zu unterscheiden, gemäß der Beimischung von Atomorbitalen mit dem Drehimpuls s bzw. p zur Wellenfunktion des Silizium-Festkörpers bei der Energie E.

In Abb. 10b sind $D(E)$ und $D_p(E)$ gezeichnet. $D_s(E)$ ergibt sich als Differenz von $D(E)$ und $D_p(E)$.



a)



b)

Abb. 10: a) Zustandsdichte des Si nach Kane

b) Zustandsdichte des Si nach Pandey

Ein Vergleich mit dem Augersignal von Abb. 8d kann mit den theoretisch berechneten Zustandsdichten $D(E)$ vollzogen werden, wenn man $D(E)$ selbstfaltet. In Abb. 11 ist dies für die Zustandsdichte nach Kane durchgeführt. Die beiden Kurven besitzen jedoch geringe

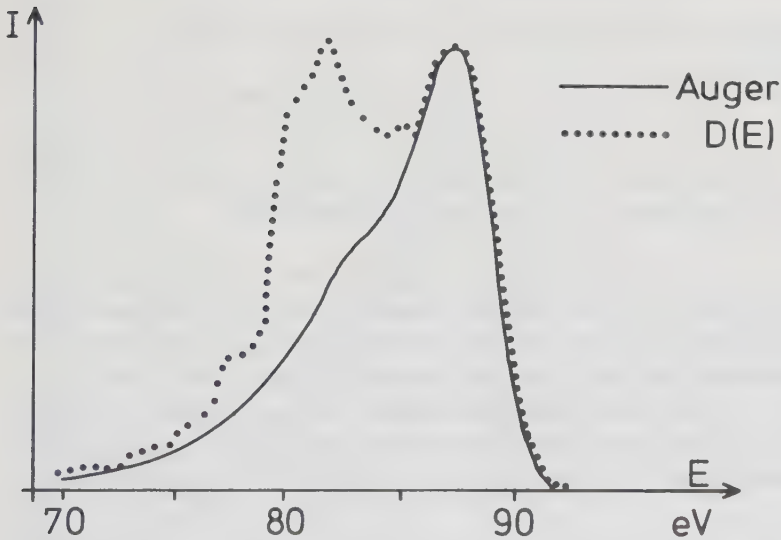


Abb. 11: Vergleich von $N(E)$ mit $D(E)$

Ähnlichkeit. Die Breite des Signals stimmt zwar mit der selbstgefalteten Zustandsdichte überein, die Feinstruktur ist jedoch wesentlich verschieden. Zwei Erklärungen dafür liegen auf der Hand:

- Die Tatsache, daß der Augereffekt im Festkörper oberflächenspezifisch ist, mag zur Folge haben, daß die Peakform in Abb. 8d durch Oberflächenzustände des Siliziums modifiziert wird.
- Das Matrixelement H_{if} aus Gleichung (2) ist nicht konstant.

Wenden wir uns a) zu: Orthenburger et al. [26] berechnete mit einer tight-binding Näherung die "Oberflächenzustandsdichten" $D_i(E)$ für die ersten 7 Atomlagen i in die Tiefe des Festkörpers hinein. In der 7. Atomlage unterscheidet sich das D_7 nicht mehr wesentlich von der Volumenzustandsdichte. Ein Vergleich mit den Meßkurven des Siliziums aus Abb. 8d und einem $N'(E)$, welches die

Oberflächenzustände beinhaltet, läßt sich leicht durch die Kenntnis der D_i bewerkstelligen. Man gewichtet nach Gadzuk [38] die selbstgefalteten Oberflächenzustandsdichten mit der verlustlosen Austrittswahrscheinlichkeit ω_i der Augerelektronen und summiert über die einzelnen Lagen auf:

$$\begin{aligned} N'(E) &= \int D_1(E-E') D_1(E') dE' \cdot \omega_1 + \int D_2(E-E') D_2(E') dE' \cdot \omega_2 + \dots = \\ &= \int D_1(E-E') D_1(E') dE' \cdot e^{-x_1/\lambda} + \int D_2(E-E') D_2(E') dE' \cdot e^{-x_2/\lambda} + \dots \end{aligned}$$

λ ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei ca. 90 eV, x_i der Abstand der i-ten Lage von der Oberfläche.

In Abb. 12 ist $N'(E)$ für Silizium gezeichnet. Bemerkenswert ist der große Peak auf der Hochenergieseite von $N'(E)$, welcher durch "dangling bonds" an der Festkörperoberfläche zustande kommt. Die Gegenüberstellung von $N'(E)$ mit dem Augersignal $N(E)$ führt (Abb. 12) zu geringer Übereinstimmung. Man muß daraus schließen, daß für die Form des betrachteten Augersignals im Silizium die Oberflächenzustände nicht die entscheidende Rolle spielen können.

Nun bleibt noch die Möglichkeit b) zur Erklärung der auftretenden Diskrepanzen: Die Annahme eines konstanten Übergangsmatrixelementes H_{if} über der gesamten Breite des Valenzbandes muß aufgegeben werden. Die nächst einfachste Annahme ist, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für den s- bzw. p-Anteil des Valenzbandes jeweils konstant aber voneinander verschieden ist. Für das $L_{23}VV$ -Signal des Siliziums soll dies im folgenden Abschnitt untersucht werden.

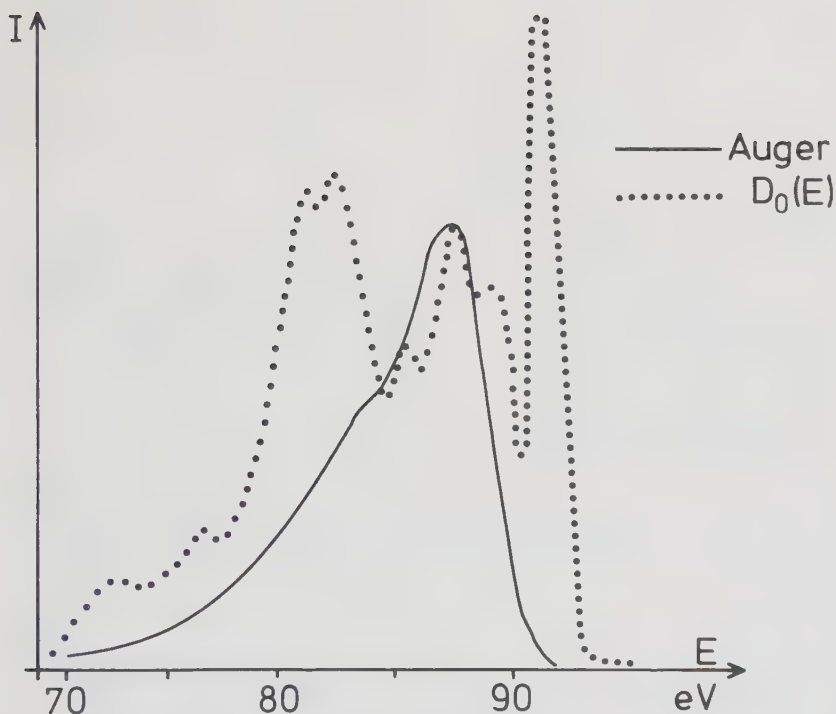


Abb. 12: Vergleich von $N(E)$ mit $N'(E)$

5.3 Vergleich mit gemessenen Zustandsdichten

Mit der Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt man im Falle des Siliziums die gesamte Zustandsdichte [25] $D(E) = D_s(E) + D_p(E)$. Bei der Röntgenemissionsspektroskopie XES kann man jedoch $D_s(E)$ und $D_p(E)$ getrennt messen. Dies liegt an der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$, welche für elektromagnetische Übergänge gilt. In Abb. 13 sind der $K\beta$ und der L_{23} Röntgenemissionsübergang im atomaren Termschema eingezeichnet.

Beim K-Übergang kann das anfänglich in der s-artigen K-Schale vorhandene Loch wegen $\Delta l = \pm 1$ nur von einem Elektron aus einem p-artigen Zustand etwa der M_{23} -Schale aufgefüllt werden. Beim L_{23} -Übergang ist es gerade umgekehrt. Mit der K-Emissionslinie wird also (unter der Annahme eines konstanten Röntgenemissions-Matrixelementes) $D_p(E)$ gemessen, während mit der L_{23} -Emissionslinie das $D_s(E)$ bestimmt wird.

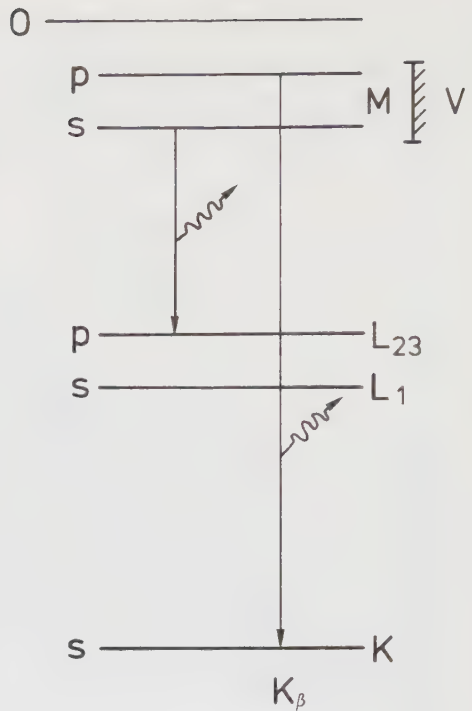


Abb. 13: Röntgenemissionsübergänge im Silizium

In Abb. 14 sind gemessene Röntgenemissionslinien $K\beta$ und L_{23} dargestellt, die einer Arbeit von Wiech [12] entnommen sind. Vergleicht man die $K\beta$ -Linie von Abb. 14 mit $D_p(E)$ von Abb. 10, so sieht man, daß die gerechnete Kurve zwar eine ausgeprägtere Struktur zeigt, aber dennoch den wesentlichen Verlauf der $K\beta$ -Linie wiedergibt.

Faltet man die experimentell gewonnenen Zustandsdichten aus Abb. 14 mit sich selbst und stellt die erhaltenen Kurven dem $L_{23}VV$ -Augersignal $N(E)$ gegenüber (Abb. 15), so bemerkt man nur bei der selbstgefalteten $K\beta$ -Emissionslinie gute Übereinstimmung. Dies ist einerseits verwunderlich, da der eigentliche Konkurrenzprozeß zum $L_{23}VV$ Übergang der L_{23} -Röntgenemissionsübergang ist.

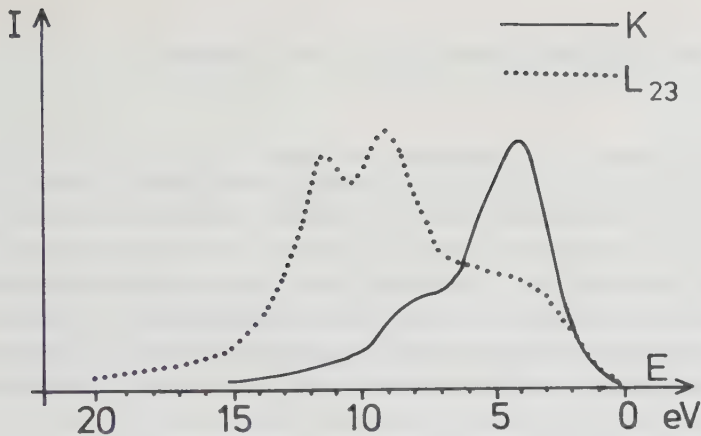


Abb. 14: K und L_{23} Röntgenemissionslinien

Andererseits muß man daraus schließen, daß beim Si L_{23} VV-Übergang nur p-artige Anteile der Zustandsdichte $D_p(E)$ relevant sind.

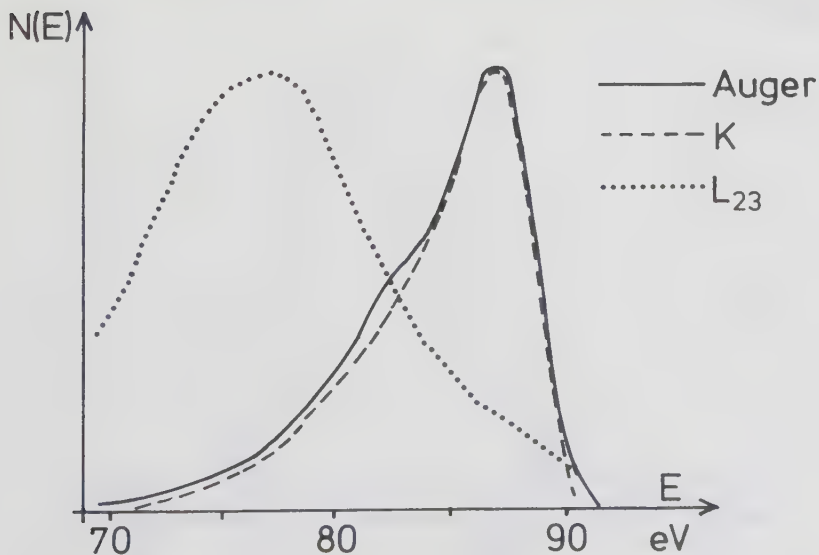


Abb. 15: $N(E)$ im Vergleich zu K β und L_{23} Röntgenemissionsmessungen

5.4 Berechnetes Augersignal $L_{23}VV$ des Siliziums

Feibelman et al. [17] berechnete das Augersignal $Si L_{23}VV$. Dazu betrachtete er einen Siliziumfilm aus 20 Atomlagen. Die Oberfläche des Films war zwar als unrekonstruiert angenommen worden, aber der Abstand der 1. Lage von der 2. Lage betrug nur 58 % des Atomabstandes im Volumen. Die Festkörperwellenfunktion wurde als Linearkombination von Atomorbitalen dargestellt, um das Augermatrixelement (3) auf atomare Matrixelemente zurückführen zu können. Deren Auswertung ergab, daß diejenigen Matrixelemente dominieren, deren Valenzelektronen p-ähnlich waren. Dies stimmt mit dem Ergebnis des oben durchgeführten Vergleichs von Augersignal $N(E)$ und K-Röntgenemissionslinie überein. Das von Feibelman berechnete Augersignal und die Meßkurve $N(E)$ sind in Abb. 16 wiedergegeben. Bei der gerechneten Kurve ist die Struktur an der niederenergetischen Seite des Peaks etwas ausgeprägter als bei der experimentellen. Die theoretische Kurve

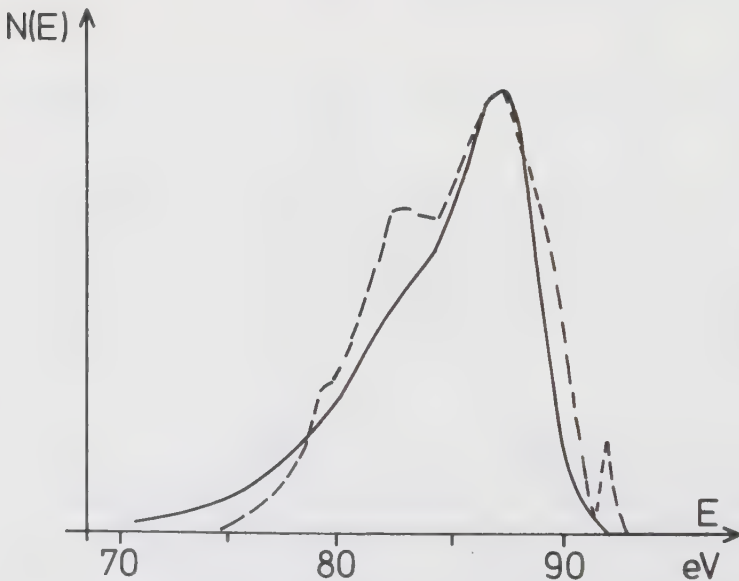


Abb. 16: Augersignal $N(E)$ im Vergleich mit der Theorie

besitzt obendrein noch einen kleinen Peak, der durch Oberflächenzustände bedingt ist.

Die Diskussion des Si L_{23} VV-Übergangs im Zusammenhang mit Röntgenemissionsmessungen wurde deshalb so ausführlich gebracht, weil in den folgenden Kapiteln die Si L_{23} VV-Übergänge in Silizium-Verbindungen behandelt werden sollen. Aus den beim Silizium gemachten Erfahrungen wird es zumindest wahrscheinlich sein, daß der L_{23} VV-Übergang in Verbindungen den gleichen Auswahlregeln genügt. Man wird auch hier versuchen, durch Vergleich mit Röntgenemissionsmessungen Aussagen über das Augermatrixelement zu gewinnen.

6. SILIZIUMDIOXID

6.1 Messungen

Die SiO_2 Probe wurde hergestellt, indem eine $\text{Si}(111)$ -Kristalloberfläche bei einer Temperatur von 1000 K zwei Minuten lang Sauerstoff unter Atomsphärendruck ausgesetzt wurde. Das gemessene Spektrum enthält zwei Gruppen von Übergängen im Bereich kleiner 600 eV: Das L_{23} VV-Signal des Siliziums und das KVV-Signal des Sauerstoffs. In Abb. 17 wird der L_{23} VV Augerübergang vorgestellt.

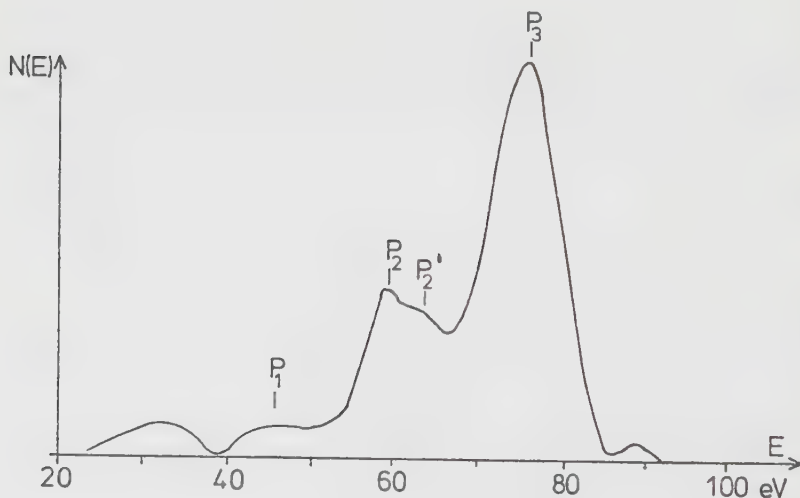


Abb. 17: SiO_2 L_{23} VV-Übergang

Wie im Falle des reinen Siliziums wurde das mit dem Lock-in Verstärker gemessene Signal $\frac{d}{dE} (E \cdot N(E))$ integriert, entfaltet und

durch E dividiert, ehe man zu der dargestellten Meßkurve $N(E)$ gelangte. Auffallend ist die energetische Breite von ca. 40 eV im Gegensatz zur Breite von 24 eV des entsprechenden Übergangs am reinen Silizium. Außerdem ist der Hauptpeak von 90 eV des Siliziums nach 76 eV beim SiO_2 verschoben. Die Peaks wurden mit P_1 , P_2 , P'_2 , P_3 bezeichnet und liegen bei 46 eV, 59,5 eV, 65 eV und 76 eV.

Die $N(E)$ Kurve des Sauerstoffübergangs im SiO_2 ist in Abb. 18 gezeichnet. Das Spektrum besitzt 3 Peaks P_1 , P_2 , P_3 bei 470 eV, 487 eV und 507 eV.

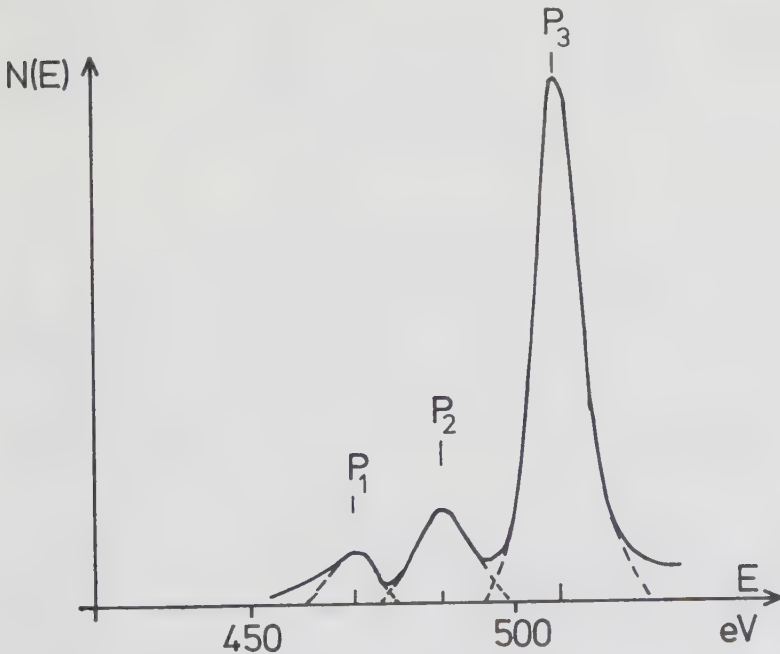


Abb. 18: Sauerstoff KVV-Übergang im SiO_2

6.2 Deutung der SiO_2 Augerpeaks

Bei den Silizium-Verbindungen ist die Zustandsdichte des Valenzbandes bei weitem nicht so gut erforscht wie im Falle des reinen Siliziums. Für SiO_2 liegen Clusterrechnungen vor [18], Molekülorbitalrechnungen und XPS-, UPS- und XES-Messungen ergänzen das Wissen über die Zustandsdichte von SiO_2 . Durch einen Rückgriff auf die Termschemata der Bindungspartner A und B einer Verbindung AB läßt sich jedoch ein gewisser Überblick über die Lage der Maxima der Zustandsdichte $D(E)$ geben. Beim Einbau der Atome A, B in den Festkörper werden sich die Atomniveaus zu Bändern aufspalten. Der Charakter der Festkörperwellenfunktion am Ort des ins Auge gefaßten Atomes wird dem des freien Atomes nahekommen. In erster Näherung wird also in der Nähe des ursprünglichen Atomniveaus die Zustandsdichte große Werte annehmen. Dies soll am Beispiel des SiO_2 nun demonstriert werden.

In Abb. 19a und d sind die atomaren Termschemata des Siliziums und des Sauerstoffs wiedergegeben. Dabei sind die s-artigen Zustände gestrichelt gezeichnet, die p-artigen durchgezogen. Die Termleitern in Abb. 19b und c wurden aus Röntgenemissionsmessungen an SiO_2 gewonnen. Obwohl die Zustände des SiO_2 durch Mischung von Atomorbitalen zustande kommen, so überwiegt im allgemeinen ein Atomorbital. Daher wurde für die Termbezeichnung die Nomenklatur der atomaren Zustände übernommen. In Abb. 19 b sind die Maxima der $K\beta$ und L_{23} Röntgenemissionssignale überlagert eingezeichnet. Sie repräsentieren näherungsweise die p-artige bzw. s-artige Zustandsdichte am Ort des Silizium-Atoms. Die Maxima des Sauerstoff-K-Überganges sind in Abb. 19c aufgetragen. Da die s-artigen Zustände am Ort des Sauerstoff-Atomes durch den K-Übergang nicht gesehen werden, wurde das $L_1^{(o)}$ Niveau in Abb. 19c in der gleichen energetischen Lage eingezeichnet wie am Ort des Siliziumatoms. Der Abstand der Terme vom Fermi-niveau ließ sich aus XPS-Daten bestimmen. Schließlich sind in Abb. 19b und c schematisch die Augerübergänge eingezeichnet, die zu den Hauptpeaks in Abb. 17 und 18 führen. Das $\text{Si } L_{23}\text{VV}$ -Signal kann man sich zusammengesetzt denken aus den Übergängen $L_{23}^{(\text{Si})} L_1^{(o)} L_1^{(o)}$, $L_{23}^{(\text{Si})} L_1^{(o)} M_{23}^{(\text{Si})}$ und $L_{23}^{(\text{Si})} M_{23}^{(\text{Si})} M_{23}^{(\text{Si})}$, während der KVV-Übergang des

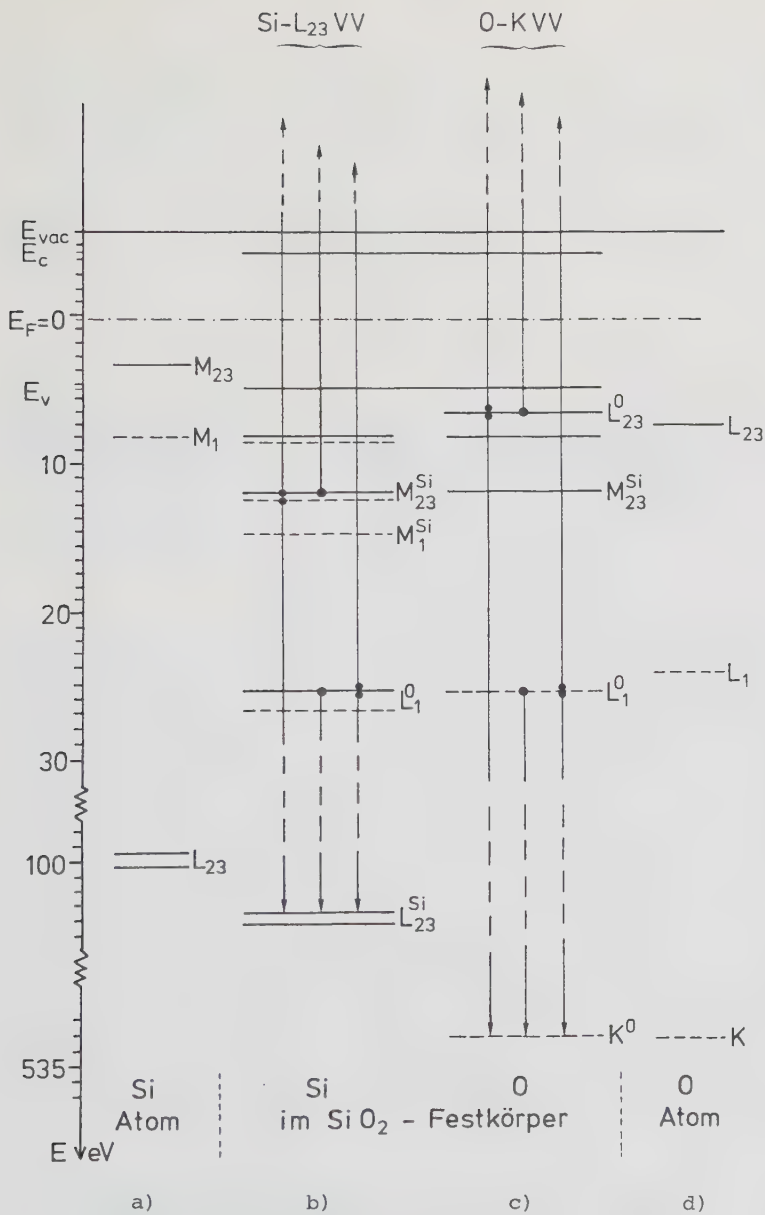


Abb. 19 a - d: Termschema

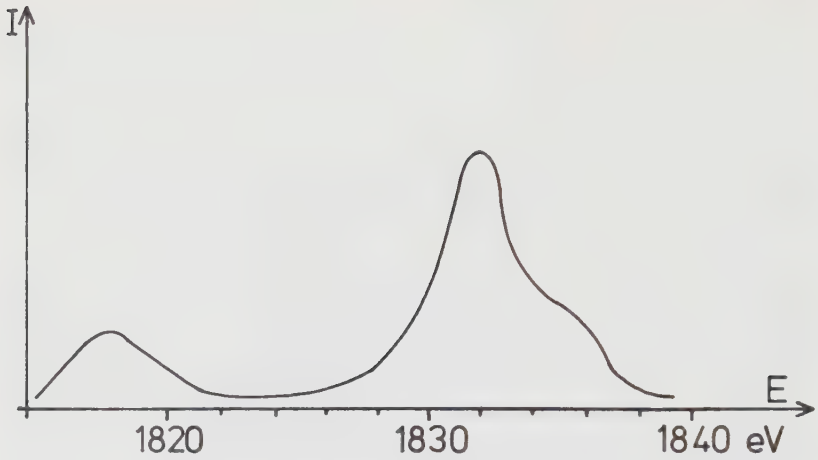


Abb. 20 a: K β Röntgenemissionslinie von SiO₂

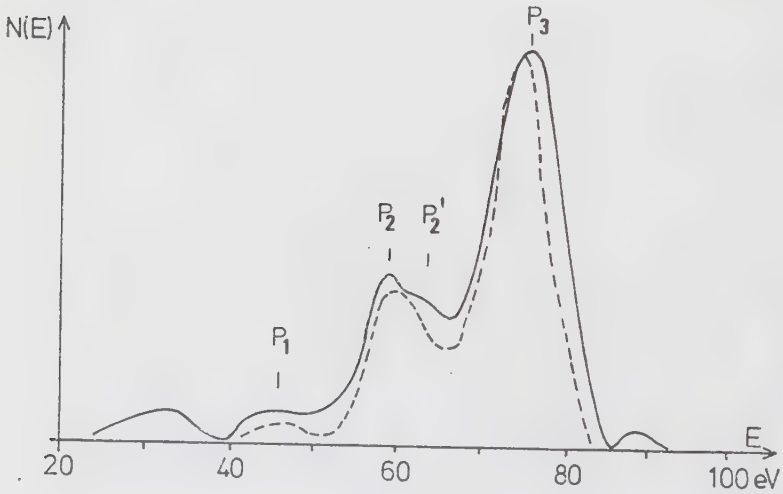


Abb. 20 b: $N(E)$ im Vergleich mit der K β Röntgenemissionslinie SiO₂

Sauerstoffs sich aus $K^{(o)} L_1^{(o)} L_1^{(o)}$, $K^{(o)} L_1^{(o)} L_{23}^{(o)}$ und $K^{(o)} L_{23}^{(o)} L_{23}^{(o)}$ aufbaut. Die typische Veränderung des L_{23} VV-Übergangs im SiO_2 gegenüber dem des reinen Siliziums kommt durch das $L^{(o)}$ Niveau zustande. Für Übergänge wie $L_{23}^{(Si)} L_1^{(o)} L_1^{(o)}$ und $L_{23}^{(Si)} L_1^{(o)} M_{23}^{(Si)}$, bei welchen Einteilchenzustände von verschiedenen Atomen beteiligt sind, ist die Bezeichnung Kreuzübergang oder interatomarer Übergang üblich [3].

Mit Hilfe der Formel für die Augerenergien (1) gewinnt man die Lage der Maxima des L_{23} VV-Übergangs: Für P_1 , P_2 und P_3 ergeben sich die Energiewerte 54 eV, 67 eV und 80 eV. Auffallend ist, daß die gemessenen Peaklagen um ca. 4 eV tiefer liegen. Entsprechendes findet man bei den KVV-Übergängen des Sauerstoffs: Die Peaks P_1 , P_2 , P_3 liegen etwa 13 eV unter den aus dem Termschema bestimmten Energiewerten. Auf eine Begründung dieses Sachverhalts werden wir noch in diesem Kapitel zurückkommen.

Nun soll der in Kapitel 5 verfolgte Gedanke wieder aufgegriffen werden, die Form des L_{23} VV-Augersignals durch die p-artigen Anteile der Zustandsdichte zu erklären. Dazu wird die $K\beta$ -Röntgenemissionszustandsdichte $D_p(E)$ (Abb. 20a) selbstgefaltet und dem Augersignal gegenübergestellt. Dies ist in Abb. 20b geschehen. Die beiden Kurven stimmen leidlich überein. Die Schulter P_2' kann jedoch nicht durch die Röntgenemissionszustandsdichte erklärt werden. Außerdem ist P_3 breiter und das Maximum liegt etwas verschoben. Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Sachverhaltes geht von der bei atomaren Augerübergängen schon lange bekannten Tatsache aus [19], daß die Löcher im zweifach ionisierten Endzustand nach dem Augerprozeß miteinander wechselwirken und Relaxationserscheinungen die energetische Lage der Peaks verändern. Berücksichtigt man dies, so muß die Energieformel (1) verfeinert werden: Für die Energie eines Augerpeaks XYZ mit der Endzustandskopplung $2S+1L^*$ gilt dann [20]:

$$E(XYZ, {}^{2S+1}L) = E_x - E_y - E_z - \Delta E$$

$$\Delta E = F - R_a - R_R$$

*) Bei Atomen mit der Ordnungszahl < 20 überwiegt LS-Kopplung.

Dabei ist F der Beitrag der Kopplung der Löcher und R_a und R_e sind die intra- und interatomaren Relaxationsenergien. Aus den Experimenten würde man für die Peaks $P_1 \dots P_3$ die ΔE -Werte: 8 eV, 7,5 eV, 2 eV und 4 eV ablesen. Sie liegen in der Größenordnung, wie sie bei Augerübergängen in anderen Elementen auch erhalten werden [20]. Das Auftreten des Peaks P'_2 ist dann der LS-Kopplung der Löcher im Endzustand zuzuschreiben. Rechnerisch ist jedoch die Aufspaltung schwierig zu behandeln, da die verwendeten Einteilchenzustände von SiO_2 aus verschiedenen Atomen Si und O stammen.

Allgemein wird man eine Aufspaltung aufgrund der LS-Wechselwirkung nur dann erwarten, wenn die Löcher relativ stark an einen Atomort lokalisiert sind. Bei delokalisierten Wellenfunktionen (wie im Falle des Siliziums) müßte der Effekt gering sein.

Betrachten wir nun den Sauerstoff KVV-Übergang im SiO_2 (Abb. 18). Hier treten die 3 Peaks P_1, P_2, P_3 auf, die man mit den Übergängen $KL_1 L_1$, $KL_1 L_{23}$ und $KL_{23} L_{23}$ nach Abb. 19 identifizieren muß. Zusätzliche Peaks wie beim SiO_2 VV-Übergang durch LS-Kopplung bedingt, sind nicht zu sehen. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang erscheint die Tatsache, daß Légaré et al. [22] bei geringen Sauerstoffbedeckungen des Siliziums durchaus Zusatzpeaks nachweisen konnte, bei stärkerer Oxidation war der O-Peak im SiO_2 jedoch mit dem hier behandelten Fall identisch. Ohne Annahme von Loch-Loch Kopplung und Relaxationerscheinungen sind die Peaks dennoch nicht zu erklären, da sie sonst äquidistant sein müßten. Die atomaren KXY-Übergänge sind heute gut erforscht, so daß für die Energien der Augerpeaks des Sauerstoffs Rechnungen vorliegen [22]. Die für die atomaren Übergänge berechneten Werte stimmen bis auf 4 eV mit der Lage von P_1, P_2 und P_3 überein.

Die charakteristischen Änderungen in der Form des Si L_{23} VV-Übergangs beim Einbau des Siliziums in die Sauerstoffverbindung SiO_2 waren durch zusätzliche Niveaus des Sauerstoffs, insbesondere des $L_1^{(o)}$ Niveaus bei 24 eV zustande gekommen. Betrachtet man den Si L_{23} VV-Übergang in anderen Verbindungen, wie Si_3N_4 oder SiC,

so stellt der Stickstoff bzw. der Kohlenstoff ein entsprechendes Niveau bei 22 eV bzw. 10 eV zur Verfügung. Das sollte ebenfalls zu systematischen Veränderungen des Augersignals führen. Im folgenden Kapitel wenden wir uns daher dem SiC und dem Si_3N_4 zu.

7. SILIZIUMKARBID UND SILIZIUMNITRID

7.1 Messungen und Ergebnisse von Siliziumkarbid

Als Probensubstanz wurde das Siliziumkarbid in der hexagonalen Modifikation verwendet (schwarze Kristalle). Nach dem Einbau in die UHV-Apparatur waren als Hauptverunreinigungen auf der Probenoberfläche im Augerspektrum P, S und O festzustellen. Durch Heizen auf 1000 K konnten die Verunreinigungen entfernt werden; an der Oberfläche reicherte sich jedoch mit wachsender Heizdauer Kohlenstoff in Form von Graphit an. Dies erkennt man an der charakteristischen Struktur am niederenergetischen Ende des Kohlenstoff-KVV-Übergangs [23]. Die Stärke der Graphitbedeckung hat zwar auf die Form des Si L_{23} VV-Übergangs im SiC keinen Einfluß, die Größe dieses Peaks verringert sich jedoch beträchtlich. Um die unerwünschte, nach dem Probenheizen erhaltene Graphitbedeckung zu entfernen, wurde die Probe bei einem Druck von 1 Pa im Sauerstoff bei 1000 K geglüht. Dabei lagerte sich erneut Sauerstoff an der Probenoberfläche an, die Graphitbedeckung konnte jedoch durch Oxidation zu CO stark reduziert werden. Anschließendes kurzes Heizen bei gutem Vakuum (10^{-8} Pa) brachte den Sauerstoff wieder zum Verschwinden und ließ die Graphitbedeckung etwas anwachsen. Das mehrmalige Durchlaufen der Oxidation und Heizzyklen führte schließlich zu einer Oberflächenbeschaffenheit, bei der das Si L_{23} VV-Signal etwa die gleiche Größe wie das Kohlenstoffsignal hatte. Außerdem zeigte sich beim C-Peak eine veränderte Form und Lage der Vorpeaks, die darauf hinwiesen, daß Kohlenstoff nunmehr in Form von Karbid vorlag.

Die N(E) Kurve für das Si L_{23} VV-Signal ist in Abb. 22 dargestellt. Es treten Peaks bei 59 eV, 65 eV, 74 eV und 83 eV auf. In Abb. 21a und d sind die Atomniveaus von Si und C eingezeichnet und in c und d die aus Röntgenemission [11, 12] und eigenen XPS Messungen gewonnenen Termleitern von Si und C der Verbindung SiC. Außerdem sind die beobachteten Auerübergänge skizziert. Der L_{23} VV-Übergang setzt sich aus dem $L_{23}^{(Si)}$ $M_{23}^{(Si)}$ $M_{23}^{(Si)}$ Signal und

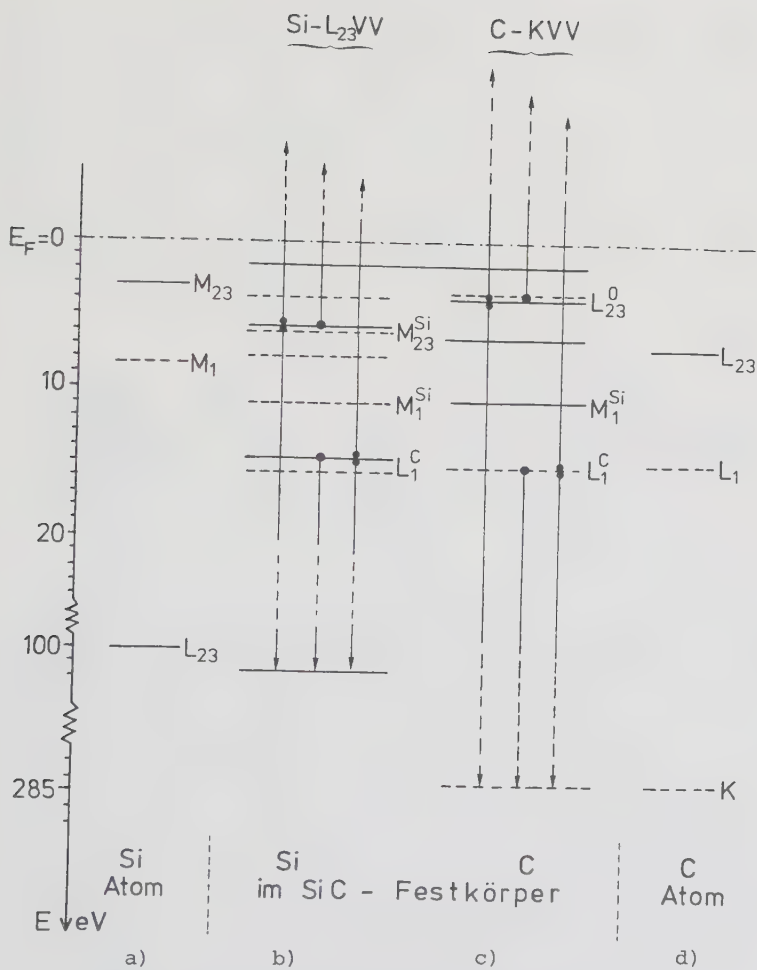


Abb. 21 a - d: Termschema

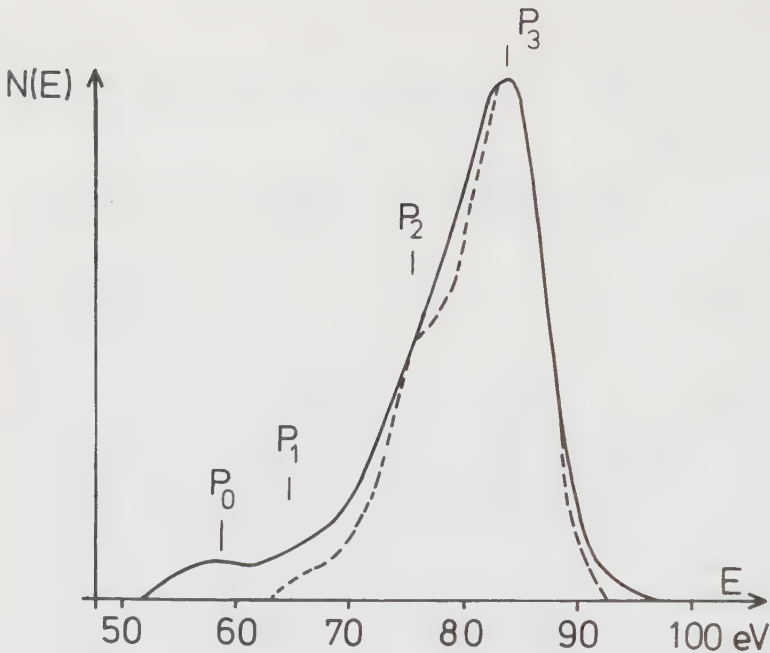


Abb. 22: Si L_{23} VV Übergang im Vergleich mit der K β -Röntgenemissionslinie

den Kreuzübergängen $L_{23}^{(Si)} L_1^{(C)}$, $M_{23}^{(C)} L_{23}^{(Si)}$, $L_1^{(C)} L_1^{(C)}$ zusammen. Weiterhin nähert die $N(E)$ Kurve des L_{23} VV Peaks wieder recht ordentlich die selbstgefaltete K β Röntgenemissionszustandsdichte (gestrichelt gezeichnet in Abb. 22) an. Die Form des L_{23} VV-Übergangs wird also durch $D_p(E)$ bestimmt. Der kleine Peak P_0 bei 59 eV in Abb. 22 entzieht sich einer einfachen Erklärung. Wie ein Blick auf das Termschema in Abb. 21 zeigt, läßt sich kein Augerübergang konstruieren, der in diesem Energiebereich liegt. Wahrscheinlich kommt der Peak durch geringe Mengen von SiO_2 zustande: Im Augerspektrum zeigt sich zwar nach der durchgeführten Reinigungsprozedur kein Sauerstoff auf der Probenoberfläche. Das XPS-Spektrum besitzt jedoch einen kleinen Sauerstoffpeak, der auf einen Sauerstoffanteil von ca. 7 % gegenüber dem Si hinweist. Der Sauerstoffpeak im Augerspektrum liegt bei 500 eV, das Photoelektronensignal bei ca. 1000 eV, so daß man wegen der größeren mittleren freien Weglänge der höherenergetischen Elektronen bei XPS tiefer in den Festkörper hineinsehen kann. Man muß also annehmen, daß in tieferen Schichten noch Sauerstoff

(als Volumenverunreinigung) vorhanden war, während die Oberfläche praktisch sauerstofffrei war. Dennoch kann sich nach Sickafus [24] in manchen Fällen ein Element mit einem starken Augerübergang, das tiefer als die mittlere freie Weglänge liegt, in Augerspektren bemerkbar machen: Die angeregten Augerelektronen erleiden zwar einige Verluste auf dem Weg zur Oberfläche, liefern aber im Sekundärelektronenspektrum eine Variation des Untergrundes oder breite, verwaschene Peaks. Die Deutung des 59 eV Peaks in Abb. 22 als SiO_2 Übergang wird noch deshalb nahegelegt, weil bei Oxidation der SiC-Oberfläche dieser Peak anwächst und bei steigender Oxidation kontinuierlich in die Form des $\text{L}_{23}^{\text{VV}}$ -Übergangs in SiO_2 überführt wird.

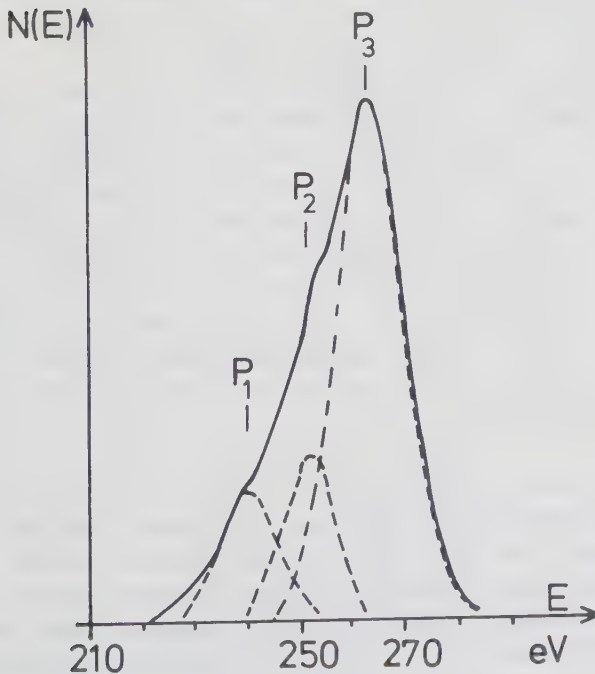


Abb. 23: C KVV-Peak in SiC

Der Kohlenstoffpeak von SiC wird in Abb. 23 gebracht. Die Maxima des KVV-Signals liegen bei 240 eV, 251 eV und 264 eV und entsprechen denjenigen des Sauerstoffs in SiO_2 . Sie weisen ebenfalls keine Feinstruktur durch LS-Kopplung auf.

7.2 Messungen und Ergebnisse von Siliziumnitrid

Bei der verwendeten Probe war das Siliziumnitrid (Si_3N_4) in einer 95 μm dicken Schicht auf einen Siliziumträger aufgebracht. Das Spektrum unmittelbar nach dem Einbau der Probe in die UHV-Apparatur wies Verunreinigungen von Kohlenstoff und Sauerstoff auf. Durch Heizen auf 1000 K konnte die Kohlenstoff- und Sauerstoffbedeckung der Oberfläche verringert werden, geringe Reste waren aber auch nach Argonbeschuß noch vorhanden.

Die Abb. 24 zeigt den Si L_{23} VV-Übergang in Si_3N_4 und Abb. 25 den Stickstoff KVV-Übergang. Die Peaks lassen sich mit einem Termschema verstehen, das ganz analog zu dem des SiO_2 aufgebaut ist. Da beim Siliziumnitrid keine Röntgenemissionsmessungen zur Verfügung standen, wurde auf eine Abbildung der Niveauleitern verzichtet. Der Si L_{23} VV-Übergang setzt sich aus $L_{23}^{(\text{Si})}$ $L_1^{(\text{N})}$ $L_1^{(\text{N})}$, $L_{23}^{(\text{Si})}$ $L_1^{(\text{N})}$ $M_{23}^{(\text{Si})}$ und $L_{23}^{(\text{Si})}$ $M_{23}^{(\text{Si})}$ $M_{23}^{(\text{Si})}$ zusammen und liefert Maxima P_1 , P_2 , P_3 in der N(E)-Kurve bei 62 eV, 71 eV und 81 eV. Außerdem tritt wie im Falle von SiC ein kleiner Peak P_0 an der niederenergetischen Seite auf, dessen Herkunft aus dem Si_3N_4 Termschema nicht erklärt werden kann.

Der Ursprung des Peaks ist hier noch offensichtlicher wie im Falle des SiC in SiO_2 -Beiträgen zu suchen, da die Probe nicht vollständig von Sauerstoff, der in Si_3N_4 eine Volumenverunreinigung darstellt, gereinigt werden konnte. Oxidation des Si_3N_4 führte zum Heranwachsen der Peaks P_1 und P_2 und zum kontinuierlichen Übergang in das SiO_2 L_{23} VV-Signal. In Abb. 24 sind außerdem Glockenkurven eingezeichnet, deren Summe die N(E)-Kurve approximieren. Nimmt man an, daß N(E) durch Selbstfaltung einer Si_3N_4 Zustandsdichte zustande kommt, so zeigt sich, daß der Peak P_2 , wie sich leicht abschätzen läßt, zu groß ist. Der Grund dafür ist die Überlagerung

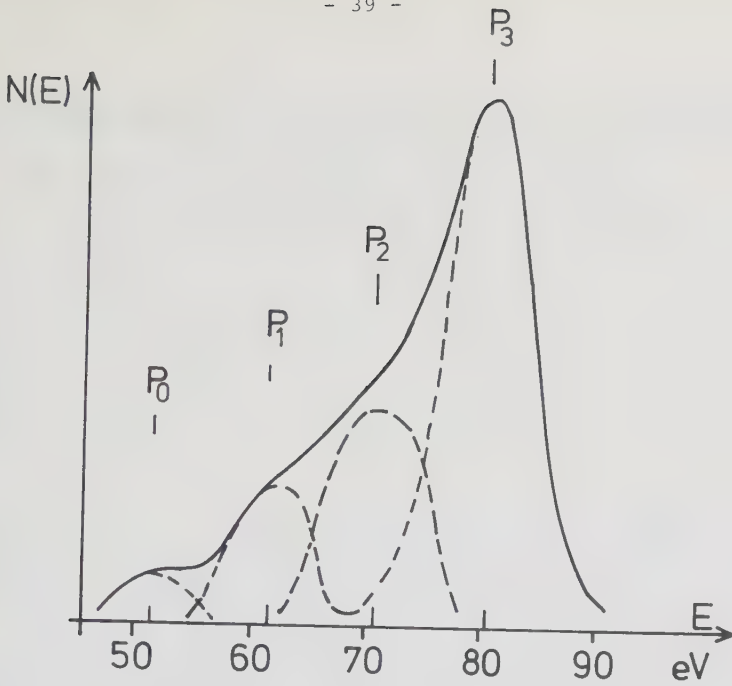


Abb. 24: Si L_{23} VV-Signal von Si_3N_4

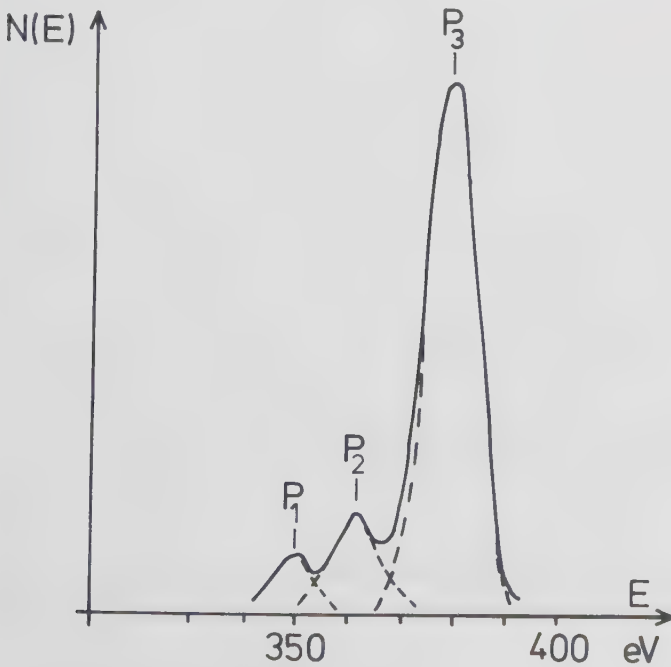


Abb. 25: N KVV-Signal von Si_3N_4

eines weiteren Augersignals zum Übergang des Si_3N_4 . Zusammen mit dem 52 eV Peak gehört es zum SiO_2 L_{23}VV -Signal.

Der KVV-Übergang in Abb. 25 sieht ähnlich wie der O-Peak in SiO_2 aus. Seine Maxima liegen bei 350 eV, 361 eV und 379 eV.

8. GEGENÜBERSTELLUNG DER AUGERSIGNALE VON SiO_2 , Si_3N_4 UND SiC UND DISKUSSION DES PHYSIKALISCHEN HINTERGRUNDES

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Augermessungen an SiO_2 , Si_3N_4 und SiC miteinander verglichen werden und die Gemeinsamkeiten herausgestellt werden. Alle drei Verbindungen sind dadurch charakterisiert, daß sie ein ähnliches Termschema besitzen. Dies liegt daran, daß die Bindungspartner des Siliziums aus Elementen X bestehen, die der gleichen Periode angehören.

Ehe kurz auf die Zustände des Festkörpers Si_nX_m eingegangen wird, sollen zunächst zweiatomige Verbindungen SiX betrachtet werden. Die an der Bindung beteiligten Orbitale von Si und X bezeichnen wir mit h_1 bzw. h_2 , wobei die Hybridisierung dieser Orbitale die gleiche wie im Si_nX_m Festkörper sein soll. Durch Überlagerung der h_1, h_2 -Orbitale lassen sich Molekülorbitale von SiX konstruieren, die energetisch in einen bindenden und einen antibindenden Zustand aufspalten.

Man wird davon ausgehen, daß in den betrachteten Verbindungen das Silizium sp^3 hybridisiert ist. Der Sauerstoff in SiO_2 ist sp hybridisiert und besitzt nicht-bindende Orbitale p_x und p_y . Für das zweiatomige SiO gilt dann $h_1 \triangleq \text{sp}^3$, $h_2 \triangleq \text{sp}$ und im Termschema treten 3 Niveaus auf, die einem bindenden, einem nicht bindenden und einem antibindenden Zustand entsprechen. Entsprechendes gilt für den Stickstoff in Si_3N_4 : Er ist sp^2 hybridisiert und besitzt ein nichtbindendes p_x Orbital. Im Termschema von SiN führt dies wie bei SiO zu 3 Niveaus. Die Verbindung SiC nimmt eine Sonderstellung ein. Der Bindungspartner C des Siliziums gehört zur gleichen Gruppe im Periodensystem wie das Silizium. Bei beiden Elementen wird man daher sp^3 Hybridisierung annehmen, also $h_1 \triangleq \text{sp}^3$, $h_2 \triangleq \text{sp}^3$. Daher tritt im zweiatomigen SiC Molekül kein nichtbindender Zustand auf.

Geht man vom Molekül SiX zum Festkörper Si_nX_m über, so liefert die Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände die Energie-

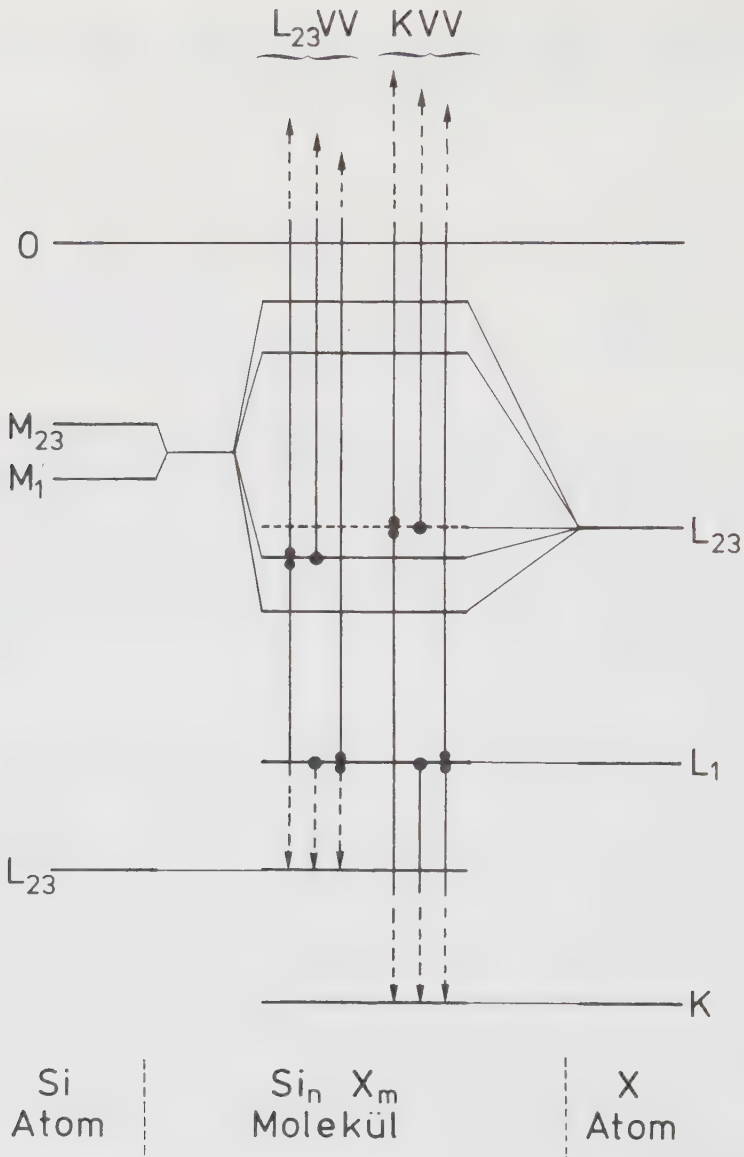


Abb. 26: Termschema der Si Verbindungen SiO_2 , SiC , Si_3N_4

lücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Man erwartet außerdem, daß durch zusätzliche Wechselwirkung aus den scharfen Molekülzuständen Bänder entstehen, wobei die Maxima der Zustandsdichte etwa die Lage der ursprünglichen SiX-Niveaus angeben. Ein Vergleich mit Abb. 19 oder Abb. 21, wo die Maxima der Festkörperzustandsdichten eingetragen sind, weist jedoch darauf hin, daß in der Valenzbandzustandsdichte mehr Maxima vorhanden sind, als man aus Betrachtungen von SiX Verbindungen erwartet. Offensichtlich spaltet das Band der bindenden Zustände (h_1 h_2) durch die weitreichende Wechselwirkung (im Gegensatz zur Nächsten-Nachbar-Wechselwirkung bei zweiatomigen Molekülen) in zwei Unterbänder auf. Dies entspricht einer partiellen Entmischung der h_1 und h_2 Hybridorbitale. Der Charakter der Bänder ist nun den Atomniveaus von Si und X ähnlich, worin auch die für die Augerübergänge der Verbindung verwendete Nomenklatur ihre Begründung findet.

Obwohl man durch Überlagerung der Terme von Si und X schon einen groben Überblick über die Lage der Maxima der Zustandsdichte von Si_nX_m gewinnen kann, so liefert doch die zusätzliche Betrachtung von Molekülorbitalen und der Hybridisierung der SiX Verbindungen eine plausible Erklärung für das Auftreten von nichtbindenden, am Atomort stärker lokalisierten Zuständen, wie sie bei SiO_2 und Si_3N_4 vorkommen.

In Abb. 26 ist das allen betrachteten Verbindungen Si_nX_m gemeinsame Bandschema gezeichnet, wobei nur die Maxima der Zustandsdichte eingetragen sind. Außerdem ist die Beimischung der atomaren Niveaus zu den Festkörperzuständen durch Verbindungslinien angedeutet. Das gestrichelt gezeichnete Niveaus gibt die Lage der nichtbindenden Zustände von SiO_2 und Si_3N_4 an und entfällt bei SiC.

Wenden wir uns nun den Augerübergängen zu: Sowohl die $L_{23}VV$ -Übergänge bestehen aus 3 Peaks (wenn man von der Aufspaltung des P_2 -Peaks im SiO_2 $L_{23}VV$ -Übergang absieht). Die zusätzlichen Peaks im Augerspektrum von SiC und Si_3N_4 waren durch Sauerstoffverunreinigungen zustande gekommen und sind für die weitere Diskussion damit uninteressant. In Abb. 27 sind die relativen Lagen der Maxima

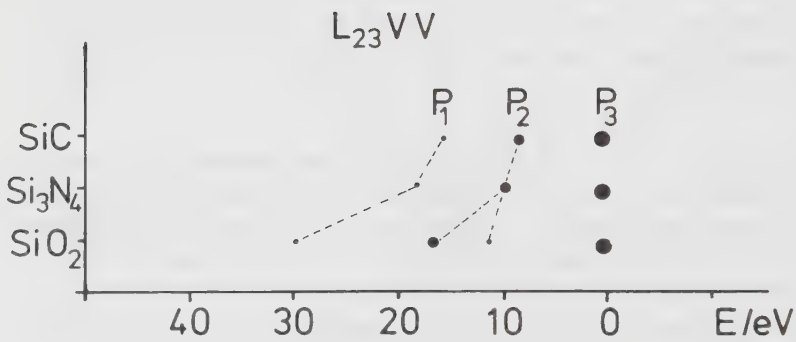
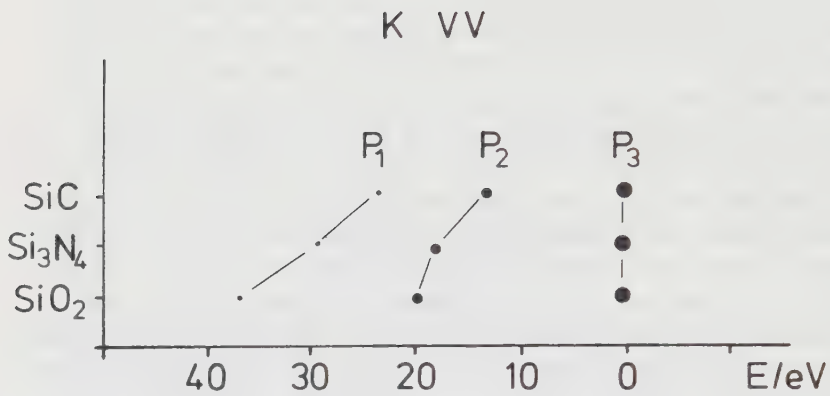


Abb. 27: Relative Peaklage der KVV und L₂₃VV Übergänge der Siliziumverbindungen SiO_L, SiC und Si₃N₄

SiO₂

L₂₃VV

$\frac{dN}{dE}$	N(E)	E _{th}	ΔE
77	76	80	4
66	65	67	2
61	59,5	67	7,5
49	46	54	8
37	35		

KVV

$\frac{dE}{dE}$	N(E)	E _{th}	ΔE
511	507	520	13
489	487	501,5	13,5
471	470	483	13

Si₃N₄

L₂₃VV

$\frac{dN}{dE}$	N(E)	E _{th}	ΔE
87	81		
76	71		
68	62		
52	52		
39			

KVV

$\frac{dN}{dE}$	N(E)	E _{th}	ΔE
387	379		
268	361		
354	350		

SiC

L₂₃VV

$\frac{dN}{dE}$	N(E)	E _{th}	ΔE
87	83	89,5	6,5
75	74	80,5	6,5
66	65	71,5	6,5
60	59		
38			

KVV

$\frac{dN}{dE}$	N(E)	E _{th}	ΔE
273	264	276	12
554	251	266	15
242	240	256	16

Tabelle 1

in den L_{23} VV- und KVV-Übergängen eingezeichnet. Um einen besseren Überblick zu bekommen, wurden jeweils die größten Peaks am gleichen Abszissenwert angepaßt. Die Dicke der Punkte gibt etwa die relative Höhe der Peaks an. Durch Striche ist die Zuordnung der einzelnen Peaks gekennzeichnet.

Obwohl die KVV- und L_{23} VV-Übergänge beide unter Beteiligung des Valenzbandes zustande kommen, weist doch die relative energetische Lage ihrer 3 Maxima bemerkenswerte Unterschiede auf, die nun näher betrachtet werden.

- 1.) Der relative Abstand der 3 Peaks der KVV-Übergänge ist größer als der der L_{23} VV-Übergänge. Der Grund dafür kann darin gesucht werden, daß das ursprünglich vorhandene Loch, welches den Augerprozeß bewirkt, beim L_{23} VV-Übergang am Ort des Siliziums sitzt, während es beim KVV-Übergang am Atom X lokalisiert ist. Daher gehen in die Form der Augersignale unterschiedliche Anteile des Valenzbandes ein, welche durch die "lokale" Zustandsdichte bestimmt werden. Beim L_{23} VV-Übergang sind das $L_1^{(X)}$ und das $M_{23}^{(Si)}$ Band beteiligt, beim KVV das $L_1^{(X)}$ und das $L_{23}^{(X)}$ -Band (wenn man die früher benutzte atomare Nomenklatur verwendet). Das letztere wird von den stärker lokalisierten, nichtbindenden Zuständen gebildet, von welchen oben die Rede war.
- 2.) Betrachtet man Abb. 27, so fällt weiterhin auf, daß die 3 Peaks der KVV- und L_{23} VV-Übergänge nicht äquidistant sind. Dies hat auch dazu geführt, daß geringfügige Abweichungen der selbstgefalteten Zustandsdichte mit dem Augersignal auftraten. Für sämtliche Übergänge ist der Abstand $P_1 P_2$ kleiner als $P_2 P_3$. Dieses Verhalten kann, wie schon erwähnt wurde, durch die Wechselwirkung der Löcher im Endzustand begründet werden. Je größer die Wechselwirkungsenergie der beiden Löcher ist, desto niedriger ist die Energie des Augerelektrons. Betrachtet man nur den Coulombanteil der Wechselwirkung e^2/r_{12} , so kann man sich relativ leicht plausibel machen, daß die Wechselwirkungsenergie geringer ist, wenn die beiden Löcher in delokalisierten, höher gelegenen Zuständen (etwa $M_{23}^{(Si)}$ bzw. $L_{23}^{(X)}$) liegen als wenn sie sich in stärker lokalisierten, tiefer gelegenen

Zuständen ($L_1^{(X)}$) oder jeweils in einem der beiden Niveaus befinden.

- 3.) Man beobachtet, daß die Augerpeaks bei niedrigeren Energien liegen, als nach der Formel (1) erwartet wird, und zwar ist die Energieverschiebung ΔE bei den KVV-Übergängen größer als bei den $L_{23}VV$ -Übergängen.

In Tabelle 1 ist die Lage der Peaks im Spektrum $\frac{dN}{dE}$ und im integrierten Spektrum (nach der Entfaltung) $N(E)$ wiedergegeben. Außerdem wurde für SiO_2 und SiC nach Formel (1) unter Benutzung der Termschemata in Abb. 19 und Abb. 21 die Augerenergie E_{th} berechnet. Schließlich ist in einer weiteren Spalte der Tabelle der Wert von ΔE eingetragen.

Großes ΔE bedeutet i. allg. starke Coulombwechselwirkung der Endzustandslöcher. Der größere Wert von ΔE für die KVV-Übergänge läßt daher auf stärker lokalisierte Endzustandswellenfunktionen schließen als bei den $L_{23}VV$ -Übergängen. Die KVV-Übergänge der betrachteten Verbindungen unterscheiden sich daher bezüglich ihrer energetischen Lage nicht sehr von denjenigen der freien Atome X.

Die obige Diskussion zeigte, daß man im Prinzip die Augermessungen an Verbindungen relativ einfach verstehen und mit den Ergebnissen von anderen Meßverfahren, wie Röntgenemission und XPS in Einklang bringen kann. Detaillierte Aussagen über die Lage der Augerpeaks und deren Form sind jedoch nur begrenzt einer theoretischen Behandlung zugänglich. Eine Schwierigkeit besteht auch darin, daß die Augersignale nur als Funktion von einem Parameter, nämlich der Energie, aufgenommen wurde. Damit ist jedoch für einen gemessenen Augerpeak nicht immer nur eine einzige Deutungsmöglichkeit denkbar. Durch Messung weiterer Parameter würde die Information, welche in den Augersignalen steckt, stärker ausgenützt werden. Dafür geeignet ist z. B. die Messung der Intensität der emittierten Augerelektroden als Funktion des Raumwinkels. Dies kann, nach Berücksichtigung von Beugungserscheinungen beim Austrittsprozeß, Aufschluß über die Symmetrie der am Augerübergang beteiligten Wellenfunktionen geben.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde mit der Methode der Augerelektronenspektroskopie die Oberfläche von Festkörpern untersucht. Speziell interessierte dabei der Einfluß der Bindungsverhältnisse auf die Form der Augersignale. Als Probensubstanzen dienten Silizium und einige seiner Verbindungen mit Elementen der gleichen Periode: SiO_2 , Si_3N_4 , SiC .

Bei Si wird der L_{23} VV-Übergang durch die p-artigen Anteile der Volumenzustandsdichte des Valenzbandes $D_p(E)$ bestimmt. Dies läßt sich durch Vergleich des integrierten und entfalteten Augersignals mit der $K\beta$ -Röntgenemissionslinie nachweisen.

Im L_{23} VV-Übergang des Siliziums der betrachteten Verbindungen treten 3 dominierende Maxima auf. Sie lassen sich wiederum durch Ergebnisse von Röntgenemissionsmessungen auf $D_p(E)$ am Ort des Siliziums zurückführen. Da in den Siliziumverbindungen die Valenzbandzustände stärker am Ort der Atome lokalisiert sind, macht sich außerdem der Einfluß von Relaxation und Loch-Loch Wechselwirkung bemerkbar: So treten im Signal des SiO_2 zusätzliche Nebenmaxima auf, die Hauptmaxima der Siliziumverbindungen sind nicht vollständig äquidistant und die absolute energetische Lage der Peaks ist zu niederen Energien hin verschoben.

Die KVV-Übergänge im Bindungspartner X des Siliziums weisen ebenfalls 3 Maxima auf. Für ihr Zustandekommen sind jedoch andere Anteile des Valenzbandes verantwortlich als beim Si L_{23} VV-Übergang. Beteiligt ist in bevorzugtem Maße die lokale Zustandsdichte am Ort des Atomes X. Die Gestalt der KVV-Übergänge entspricht weitgehend derjenigen der freien Atome. Unter Berücksichtigung von XPS-, UPS- und Röntgenemissionsdaten konnten schließlich für die Verbindungen des Siliziums jeweils konsistente MO-Niveauschemata aufgestellt werden, die jedoch aufgrund der chemischen Verwandtschaft der Verbindungen ähnlich aufgebaut sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Ø Handbook of Auger Electron Spectroscopy
- 2 W.A. Coghlan et al. Catalog of Calculated Auger Transitions
for the Elements
- 3 K. Müller: Springer Tracts in Mod. Phys. Vol. 77
- 4 T.E. Gallon, J.A. Matthew: Phys. Stat. Sol. Vol. 41 (1970) 303
- 5 R. Weißmann, R. Koschatzky, W. Schnellhammer, K. Müller:
Appl. Phys. 13 (1977) 43
- 6 J.J. Lander: Phys. Rev. 91 (1953) 1382
- 7 E.O. Kane: Phys. Rev. 146/2 (1966) 558
- 8 K.C. Pandey: Phys. Rev. B 14/4 (1976) 1557
- 9 K.D. Sevier, Low Energy Electron Spectrometry, Wiley-
Interscience (1972)
- 10 G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface
Chemistry, Verlag Chemie (1974)
- 11 B. Kern: Z. f. Physik 139 (1960) 178
- 12 G. Wiech: Z. f. Physik 207 (1967) 428
- 14 E. Lang: Diplomarbeit Erlangen (1976)
- 15 W.M. Mularie, W.T. Peria: Surf. Sci. 26 (1971) 125
- 17 P.J. Feibelman, E.J. McGuire, K.C. Pandey: Phys. Rev. Lett. 36
(1976) 1154
- 18 K.L. Kip, W.B. Fowler: Phys. Rev. B 10/4 (1974) 1400
- 19 S.P. Kowalzyk, R.A. Pollak, F.R. McFeely, C. Ley, D.A. Shirley:
Phys. Rev. B8 (1973) 2387
- 20 M. Salmerón, A.M. Baró, J.M. Rojo: Phys. Rev. B 13/10 (1976)
4348
- 21 B. Carrière, B. Lang: Surf. Sci. 64 (1977) 209
- 22 P. Légaré, G. Maire, B. Carrière, J.P. Deville: Surf. Sci. 68
(1977) 348
- 23 E.N. Sickafus: J. Vac. Sci. Techn. 11/1 (1974) 308
- 24 E.N. Sickafus: Proc. 7th Int. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf.
Solid Surfaces (Vienna 1977) 1305

- 25 L. Ley, S. Kowalzyk, R. Pollak, D.A. Shirley: Phys. Rev. Lett. 29/16 (1972) 1088
- 26 J.B. Orthenburger, S. Liraci, C.P. Batra: J. Phys. C. 9 (1976) 4185
- 28 A.J. Jackson, C. Tate, T.E. Gallon, P.J. Banett, J.A. Matthew: J. Phys. F. 5 (1975) 363
- 29 R.G. Masket, R.J. Fortner: Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 80
- 30 J.E. Houston: J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 255
- 31 J.C. Phillips: Surf. Sci. 53 (1975) 474
- 32 G.F. Amelio: Surf. Sci. 22 (1970) 301
- 33 H.D. Hagstrum: Phys. Rev. 150 (1966) 495
- 34 J.T. Grant, T.W. Haas: Surf. Sci. 23 (1970) 347
- 35 W. Mönch: Festkörperprobleme XIII (1973) 241
- 36 L.H. Jenkins, H.F. Chung: Surf. Sci. 26 (1971) 151
- 37 S.T. Pantelides, W.A. Harrison: Phys. Rev. B 13/6 (1976) 2667
- 38 J.W. Gadzuk: Phys. Rev. B 9 (1978) 1978
- 39 C.M.W. Watts: J. Phys. I 2, 74 (1972)
- 40 B. Trambauer: Diplomarbeit Erlangen (1976)
- 41 R. Weißmann, W. Schnellhammer, R. Koschatzky, K. Müller: Appl. Phys. 14 (1977) 283
- 42 R. Hertlein, R. Weißmann, K. Müller: Surf. Sci. 77 (1978) 118

Für die Themenstellung dieser Arbeit und viele Anregungen danke ich Herrn Professor Dr. K. Müller.

Durch zahlreiche Diskussionen mit meinen Kollegen, Herrn Dr. R. Weißmann, Herrn Dipl.-Phys. R. Koschatzky und Herrn Dipl.-Phys. E. Lang wurde der Fortgang meiner Arbeit sehr gefördert.

Für ihre tatkräftige Unterstützung danke ich Frau R. Müller und Fräulein S. Neumeier.

LEBENS LAUF

Name: Schnellhammer Werner

geb. am: 21. 12. 1947

Geburtsort: Fürth i. B.

Eltern: Max Schnellhammer und
Frieda Schnellhammer, geb. Lägél

Besuch der Volksschule in Fürth: 1954 - 1958

Besuch des Hardenberg Gymnasiums in Fürth: 1958 - 1967

Beginn des Studiums der Physik an der
Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen: WS 1967

Vordiplom: 5. 5. 1970

Hauptdiplom: 11. 7. 1973

wiss. Hilfskraft: 1. 9. 1973 -
31. 12. 1973

Beginn der Doktorarbeit: 1. 12. 1973

wiss. Hilfskraft: 1. 5. 1974 -
31. 5. 1975

Verwalter des Dienstgeschäfte eines
wiss. Assistenten: ab 1. 6. 1975

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197